

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Nayiri Khatcheressian

**le :** vendredi 18 octobre 2013

**Titre :**

Développement d'un modèle de transferts couplés pour l'aide  
à la conception et à la conduite des systèmes de purification du sodium  
des réacteurs à neutrons rapides

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

**Directeur(s) de Thèse :**

Xavier JOULIA (directeur de thèse)

Xuân Mi MEYER (co-directrice de thèse)

**Rapporteurs :**

Denis MANGIN

Frédéric MARIAS

**Membre(s) du jury :**

Béatrice BISCANS

Jean-Michel JEAN-MORAIN

Michel SARDIN

Denis MANGIN

Frédéric MARIAS

*À la mémoire de Quentin*

# REMERCIEMENTS

---

Je tiens à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse et encadrants Christian Latgé, Xavier Joulia, Thierry Gilardi et Xuan Meyer, pour leur soutien et leur appui tout au long de ces trois années de thèse. Ils ont toujours su se montrer disponibles et à l'écoute. Leurs expériences et prise de recul m'ont grandement servi.

Je remercie également la Société ALSTOM, représentée par Mr Paillère, Mr Jean-Romain et Mme Haj-Bolouri pour son engagement dans ce projet de thèse ainsi que pour son soutien financier.

Merci à Christophe Perrais, chef du laboratoire LIPC, Eric Hervieu, chef du service STPA et Béatrice Biscans, directrice du LGC, de m'avoir accueillie dans leurs locaux et offert les outils et l'environnement nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je remercie Gilles Rodriguez et Olivier Gastaldi, respectivement ancien et nouveau chef du projet TECNA dans lequel mon projet de thèse s'inscrit.

Un grand merci également à Serge Sellier et Michel Soucille dont la connaissance des pièges froids m'a valu de grandes discussions.

Merci à Eric Favre, directeur de COMSOL et à son support technique, qui ont toujours su se montrer disponibles et efficaces face à mon incompréhension de certaines situations dites « numériques ».

Un merci tout particulier à Richard Mazoyer et Claude Berton dont les discussions quotidiennes, fortes en maturité, ont été un réel plaisir.

Je remercie tous les ingénieurs et techniciens du LIPC et LGC (Anna, Karine, Michelle, Pierre, Laurent, Karim, Stéphane, Vincent...) ainsi que tous les doctorants (Juliette, Mayra, Sofia, Marie(s), Alix, Aurélien, Matthias, Nicolas, Daniele, Raoult, Sayed, Tibor, Benjamin(s)...) pour leur entraide dans ce long parcours doctoral. Un merci tout particulier à mon collègue de bureau Jérémy qui s'est toujours montré à l'écoute.

Je remercie les membres de mon jury d'avoir accepté d'étudier ce travail.

Pour finir, j'aimerais adresser mes remerciements à ma famille pour leur soutien inconditionnel et tout particulièrement à mon ami Dmitry.



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Comme toute industrie de pointe, l'industrie nucléaire française nécessite un développement constant et un investissement régulier dans l'innovation scientifique et technologique. Ainsi, si le réacteur français de troisième génération EPR (European Pressurized (water) Reactor) offre aujourd'hui un avantage concurrentiel majeur à notre industrie, grâce à ses performances sensiblement améliorées dans le domaine de la sûreté, des réacteurs plus avancés, dits de « quatrième génération », sont d'ores et déjà en cours de développement dans plusieurs pays et notamment en France.

La recherche de nouveaux concepts de réacteurs offrant des performances encore améliorées fait l'objet d'un ensemble de programmes internationaux, regroupant douze pays et la communauté européenne de l'Energie atomique Euratom, au sein du Forum Génération IV. Les critères de développement durable déterminants pour la sélection de ces nouveaux concepts doivent répondre à cinq grands enjeux : l'économie, la sûreté, la gestion des déchets, l'utilisation optimale des ressources (notamment pour le combustible nucléaire), et la sécurité au sens large.

Parmi les six technologies sélectionnées pour répondre à ces critères, quatre utilisent les neutrons rapides, traduisant ainsi l'importance accordée aux objectifs de minimisation des déchets à vie longue et d'économie des ressources en combustible. En particulier, les Réacteurs à Neutrons Rapides refroidis au sodium (RNR-Na ou SFR) bénéficient d'un retour d'expérience très important acquis au niveau international (USA, Japon, Russie, Inde) mais aussi et surtout en France au travers des réacteurs expérimentaux Rapsodie, Phénix et SuperPhénix. Un RNR-Na vient de démarrer en Chine (CEFR). Deux RNR-Na sont en cours de construction : BN800 (800MWe) en Russie et PFBR (500MWe) en Inde. Plusieurs projets sont en cours dans le monde tels que JSFR au Japon, PGSFR en Corée du Sud, BN1200 en Russie. En France un important programme de R&D est engagé depuis 2006 en support au développement du réacteur prototype nommé ASTRID basé sur le concept des RNR-Na tout en y apportant les innovations nécessaires pour satisfaire aux exigences pour cette future génération de réacteurs.

Au sein de ce projet, une étude sur la purification du caloporteur sodium a été lancée. En effet, plusieurs éléments contribuent à polluer ce dernier, dont l'oxygène et l'hydrogène qui sont susceptibles d'intervenir en quantités importantes. Ainsi, des systèmes de purification, appelés pièges froids, sont mis en œuvre dans les circuits sodium pour assurer le piégeage de ces impuretés, selon un principe de cristallisation par refroidissement du sodium.

Fort du retour d'expériences de l'exploitation des pièges froids installés sur les réacteurs Phénix et SuperPhénix et des études de base sur les mécanismes et cinétiques de cristallisation menées dans le passé, un projet a été engagé au CEA de Cadarache pour développer un modèle de simulation du fonctionnement des pièges froids. Ce modèle a deux enjeux majeurs. D'une part, cet outil permettra d'orienter le dimensionnement et les choix technologiques pour la conception de ces systèmes de purification à l'échelle industrielle, notamment ceux retenus pour

équiper le futur réacteur prototype ASTRID. D'autre part, cet outil permettra de simuler l'évolution de leur fonctionnement interne afin d'optimiser leur conduite, leur suivi et la gestion des opérations de maintenance, liées à leur taux de remplissage. Le modèle de simulation du fonctionnement des pièges froids développé et évalué dans le cadre de cette thèse est décrit en détails dans ce mémoire. Il est ensuite utilisé au travers de nombreuses études de simulation destinées à vérifier l'influence des divers paramètres du modèle et analyser le fort couplage entre les phénomènes physiques mis en jeu (hydrodynamique de l'écoulement, transfert thermique, transfert de matière lié aux mécanismes et aux cinétiques de cristallisation) et l'accumulation des impuretés déposées sous forme de cristaux.

Ce mémoire de thèse est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre introduit le besoin de purifier le sodium circulant dans les RNR-Na puis décrit l'état de l'art sur le principe de fonctionnement des pièges froids et la connaissance des mécanismes de cristallisation mis en jeu. Les différentes options de conception de ces systèmes de purification sont également décrites et analysées en fonction de critères de performance spécifiques.

Après une analyse des divers phénomènes physico-chimiques mis en jeu, le second chapitre décrit et justifie l'ensemble des modèles et des cinétiques utilisés et implémentés dans le code développé pour la simulation des pièges froids. Deux modèles ont été développés. Le premier est spécifiquement adapté à la cristallisation des impuretés dans une zone garnie. Le second est spécifiquement adapté à la cristallisation sur paroi froide caractérisée par la progression d'une interface mobile entre le sodium et la surface du dépôt.

Dans le troisième chapitre, une validation du modèle est réalisée par comparaison des résultats de simulation avec des données acquises antérieurement à ces travaux, lors d'essais sur boucle expérimentale. Cette première validation ne concerne que la modélisation de la purification sur garnissage impliquant les deux impuretés oxygène et hydrogène.

Le quatrième chapitre propose une validation du modèle de purification sur paroi froide par comparaison des résultats de simulation avec des données expérimentales acquises sur une autre configuration de piège froid. Plusieurs paramètres numériques sont alors déterminés.

Dans le cinquième et dernier chapitre, une démarche d'optimisation de la cristallisation de l'hydrure de sodium sur paroi froide est proposée, en analysant l'influence combinée de deux paramètres principaux régissant la purification du sodium sur ce type de support. L'application de cette démarche à l'optimisation de la conception et de la conduite des pièges froids est ensuite présentée.

Enfin une conclusion synthétise ces travaux et quelques perspectives sont proposées.

# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS .....	i
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	iii
SOMMAIRE.....	v
NOMENCLATURE.....	ix
I. Les Pièges Froids : des systèmes de purification du caloporteur sodium .....	1
I.1 Pourquoi purifier le sodium des RNR-Na ? .....	4
I.1.1 Description technologique des RNR-Na : trois circuits d'échange .....	4
I.1.2 L'oxygène et l'hydrogène : impuretés principales du sodium caloporteur .....	5
I.1.3 Mise en place de systèmes de purification .....	7
I.2 Etat de l'art sur la description du fonctionnement des Pièges Froids .....	9
I.2.1 Une purification par cristallisation des impuretés sodium.....	9
I.2.1.1 Une solubilité faible au point de fusion du Sodium.....	9
I.2.1.2 La sursaturation : force motrice de la cristallisation.....	10
I.2.2 Une purification par Nucléation et Croissance.....	11
I.2.2.1 La Nucléation : étape clé de la purification .....	11
I.2.2.2 La Croissance : une étape déterminée par la nucléation .....	13
I.2.3 Conception des Pièges Froids comme système de purification .....	15
I.2.3.1 Fonctionnement d'un piège froid comme système de purification.....	15
I.2.3.2 Critères de performance et dimensionnement d'un piège .....	18
I.2.3.3 Conception initiale d'un piège Froid .....	20
I.2.4 Plusieurs configurations possibles : différentes zones d'écoulement .....	20
I.2.4.1 Deux impuretés, deux comportements de cristallisation .....	20
I.2.4.2 Architecture de pièges froids.....	22
I.3 Enjeux : développement d'un outil de simulation du fonctionnement des Pièges Froids	23
I.3.1 Apport et intérêt de cet outil.....	24
I.3.2 Fonctionnalités de l'outil.....	27
II. Développement des modèles de cristallisation sur garnissage et sur parois froides .....	29
II.1 Les phénomènes physiques mis en jeu dans les systèmes de purification du sodium...	31
II.1.1 Dépôts d'oxyde ou d'hydruure de sodium sur garnissage .....	31
II.1.2 Dépôts d'hydruure de sodium sur paroi .....	33
II.1.3 Les cinétiques de cristallisation de l'hydruure et de l'oxyde de sodium .....	34
II.2 Description des modèles de cristallisation des impuretés .....	36
II.2.1 Piégeage de l'oxyde et hydruure de sodium sur garnissage : problématique d'évolution de porosité .....	36

II.2.1.1	Des paramètres physiques fonctions de la porosité du garnissage .....	37
II.2.1.2	Formulation du problème de cristallisation sur garnissage et hypothèses .....	43
II.2.2	<b>Piégeage de l'hydrure sur parois froides : problématique d'évolution de surface.</b>	<b>61</b>
II.2.2.1	Représentation de l'interface sodium liquide/dépôt comme une interface diffuse 61	
II.2.2.2	Formulation du problème de cristallisation sur parois froides .....	65
II.2.2.3	Les paramètres caractérisant les transferts physiques .....	80
II.3	<b>Conclusion: Cristallisation sur garnissage ou en paroi, deux modèles d'évolution de porosité.....</b>	<b>92</b>
III.	<b>Validation du modèle de cristallisation d'oxyde et d'hydrure de sodium sur garnissage</b>	<b>93</b>
III.1	Cristallisation sur garnissage : expériences ECRIN.....	95
III.2	La cristallisation de l'oxyde de sodium .....	96
III.2.1	<b>Validation du modèle suivant les sursaturations obtenues expérimentalement....</b>	<b>99</b>
III.2.1.1	Influence de la disposition du garnissage : Essai n°1.....	99
III.2.1.2	Influence de la vitesse de refroidissement : Essai n°4.....	103
III.2.2	<b>Validation du modèle suivant les masses déposées .....</b>	<b>106</b>
III.2.2.1	Analyse quantitative de la masse d'oxyde de sodium déposée.....	106
III.2.2.2	Evaluation de la masse d'oxyde de sodium déposée par bilan matière établi par suivi de l'efficacité.....	108
III.2.3	<b>Analyse critique du modèle de cristallisation de l'impureté Na<sub>2</sub>O sur garnissage 120</b>	
III.3	La cristallisation de l'hydrure de sodium .....	121
III.3.1	Analyse quantitative de la masse d'hydrure de sodium déposée .....	121
III.3.2	Evaluation de la masse d'hydrure de sodium déposée par mesure de l'efficacité	123
III.3.3	Analyse critique du modèle de cristallisation de l'impureté NaH sur garnissage	125
III.4	Co-cristallisation d'oxyde et d'hydrure de sodium .....	126
III.5	Conclusion : analyse critique du modèle de cristallisation sur garnissage .....	128
IV.	<b>Validation du modèle de cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides.....</b>	<b>129</b>
IV.1	<b>Le piège EPINAR : piège doté de zones refroidie et garnie .....</b>	<b>131</b>
IV.1.1	Description initiale du piège prototype EPINAR.....	131
IV.1.2	Les conditions opératoires de l'Essai EPINAR.....	132
IV.1.3	Les résultats d'observation des dépôts.....	133
IV.2	<b>La cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides - Evaluation des paramètres numériques du modèle de front.....</b>	<b>135</b>
IV.2.1	Vitesse de réajustement .....	135
IV.2.2	Epaisseur de l'interface diffuse.....	136
IV.2.3	Profil de porosité critique pour une épaisseur maximale de 3 cm.....	138
IV.3	<b>Simulation de l'essai EPINAR avec introduction des deux impuretés .....</b>	<b>140</b>
IV.3.1	Localisation des dépôts d'hydrure et d'oxyde de sodium.....	140



IV.3.2	Quantité de masse cristallisée sur parois froides et garnissage .....	142
IV.4	Conclusion : analyse critique du modèle de cristallisation sur parois froides .....	143
V.	Démarche d'optimisation de la cristallisation de l'hydruure de sodium sur parois froides	145
V.1	Cas d'étude de la cristallisation de l'hydruure de sodium sur parois froides .....	147
V.1.1	Géométrie adoptée : une zone de refroidissement à écoulement libre.....	147
V.1.2	Conditions d'études.....	148
V.2	Influence de la recirculation du fluide sur la cristallisation .....	150
V.3	Analyse de la croissance des dépôts sur parois.....	152
V.4	Etude paramétrique du modèle de cristallisation sur parois.....	154
V.4.1	Influence de la vitesse d'écoulement à l'entrée de la zone de refroidissement non garnie	155
V.4.2	Influence du gradient de température imposé en paroi.....	159
V.5	Compétition entre convection forcée et convection naturelle .....	161
V.5.1	Mise en forme adimensionnelle des équations phénoménologiques .....	161
V.5.2	La zone de refroidissement : une zone de convection mixte.....	162
V.5.2.1	Définition d'un nouveau critère de purification .....	162
V.5.2.2	Optimisation des paramètres de fonctionnement et de conception.....	163
V.6	Conclusion sur la conception et conduite des pièges froids .....	165
CONCLUSION GÉNÉRALE .....		167
TABLE DES ILLUSTRATIONS .....		169
ANNEXES .....		175
TABLE DES ILLUSTRATIONS DES ANNEXES .....		199
BIBLIOGRAPHIE .....		201



# NOMENCLATURE

<i>Acronyme</i>	
<i>SYMBOLE</i>	<i>DESCRIPTION</i>
ALE	Formulation Arbitrairement Lagrangienne Eulérienne
ASTRID	Advanced Sodium Technological <i>Reactor</i> for Industrial Demonstration
BCF	théorie de Burton, Cabrera et Franck
CEFR	China Experimental Fast Reactor
DP	Début de Purification
EFR	European Fast Reactor
EI	Echangeur Intermédiaire
EPR	European Pressurized Reactor
FP	Fin de Purification
GV	Générateur de Vapeur
H	Hydrogène
IB	Indicateur de Bouchage
JSFR	Japanese Sodium Fast Reactor
MSA	Mine Safety Appliances Research Corporation
Na	Sodium
NaK	Sodium-Potassium
Na <sub>2</sub> O	Oxyde de Sodium
NaOH	Soude
NaH	Hydruure de Sodium
O	Oxygène
Pe	Nombre de Peclet
PEM	Pompe Electro Magnétique
PF	Piège Froid
PFBR	Prototype Fast Breeder Reactor
PGSFR	Prototype Generation-IV Sodium-cooled Fast Reactor
Pr	Nombre de Prandtl
Re	Nombre de Reynolds
Ri	Nombre de Richardson
RNR	Réacteur à Neutrons Rapides
SFR	Sodium Fast Reactor
SP	Système de Purification
SPX	Réacteur Super Phénix
VE	Veine d'Essai
T <sub>N/G</sub>	Transition Nucléation/Croissance
X	Réfère la nucléation (X=N) ou croissance (X=G)

<b>Variables/Grandeurs/Paramètres</b>		
<b>SYMBOLE</b>	<b>DESCRIPTION</b>	<b>UNITE</b>
<b>Latines</b>		
A	Aire	m <sup>2</sup>
a	Constante de vitesse généralisée	kg <sub>NaX</sub> /(s.ppm <sup>nX</sup> .m <sup>2</sup> )
b	Paramètre booléen de surface offerte	-
c	Paramètre de recouvrement de la surface	m <sup>2</sup> /kg <sub>NaX</sub>
C	Concentration massique	ppm ou kg/m <sup>3</sup>
cf	Facteur de compression	-
C <sub>F</sub>	Coefficient de Forchheimer	m <sup>-1</sup>
C <sub>p</sub>	Capacité calorifique	J/K
c <sub>p</sub>	Capacité calorifique massique	J/(kg.K)
d	Diamètre	m
D	Coefficient de diffusion	m <sup>2</sup> /s
e	Epaisseur	m
E	Energie d'activation	J/mol
f	Fonction erfinienne	-
g	Constante de gravité	m/s <sup>2</sup>
G	Enthalpie Libre ou Energie de Gibbs	J
H	Hauteur	m
Δh	Chaleur latente	J/mol
J	Cinétique de cristallisation	1/(m <sup>3</sup> .s) <i>théorique</i> kg/s <i>empirique</i>
j <sub>D</sub>	Densité de flux de diffusion massique	kg/(m <sup>2</sup> .s)
k	Perméabilité	m <sup>2</sup>
K	Masse d'impuretés cumulée	kg <sub>NaX</sub>
k <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann	(m <sup>2</sup> .kg)/(s <sup>2</sup> . K)
kc	Constante de cinétique	1/(m <sup>3</sup> .s) <i>théorique</i> kg/(s.ppm <sup>n</sup> ) <i>empiri.</i>
ko	Constante de vitesses de référence	kg <sub>X</sub> /(s.ppm <sup>nX</sup> .m <sup>2</sup> )
l	Longueur	m
M	masse molaire	kg/mol
m	Masse	kg
n	Nombre	-
p	Pas de maille	m
P	Pression	Pa
ΔP	Perte de charge	kg/(m.s <sup>2</sup> )
q	Sources de champ de force	(kg.m)/s <sup>2</sup>
Q	Débit	m <sup>3</sup> /s
R	Constante des gaz parfaits	J/(mol.K)
r	Coordonnée radiale ou rayon	m
S	Surface	m <sup>2</sup>
Ss	Sursaturation	kg/m <sup>3</sup> ou ppm
Sv	Surface volumique	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

T	Température	K
t	Temps	s
u	Energie interne par unité de volume	J/m <sup>3</sup>
v	Vitesse	m/s
V	Volume	m <sup>3</sup>
vp	Vitesse de purification	kg/s
x	Coordonnée spatiale	m
z	Coordonnée axiale	m
<b>Grecques</b>		
$\alpha$	Fraction volumique d'occupation	-
$\beta$	Coefficient de dilatation thermique	1/K
$\varepsilon$	Efficacité de purification	-
$\Psi$	Taux d'occurrence de la cristallisation sur parois (Variable de suivi d'interface)	-
$\xi$	Critère à maximiser	-
$\theta$	Coordonnée sphérique	rad
$\sigma$	Rapport	-/-
$\sigma_c$	tension de surface	J/m <sup>2</sup>
$\mu$	Viscosité	kg/(m.s)
$\mu_c$	potentiel chimique	-
$\rho$	Masse volumique	kg/m <sup>3</sup>
$\omega$	Tortuosité	-
$\nu$	Volume molaire	L/mol
$\Phi$	Degré de vide – porosité	-
$\lambda$	Conductivité thermique	W/(m.K)
$\delta$	Epaisseur de la couche limite	m
$\chi$	Coefficient de perméabilité	m <sup>2</sup>
$\zeta$	Coefficient de transport	m/s
$\tau$	Taux	-
$\varphi_r$	Flux de rayonnement thermique	W/m <sup>2</sup>
$\eta$	Vitesse de réajustement de l'interface	m/s
$\tilde{\sigma}$	tenseur des contraintes	kg/(m.s <sup>2</sup> )
$\gamma$	Part des surfaces cristallines pouvant croître	-

<i>Indices (Chiffres, Latins et Grecs)</i>	
<b>SYMBOLE</b>	<b>DESCRIPTION</b>
1	Indice délimitant le front amont de l'interface diffuse
2	Indice délimitant le front aval de l'interface diffuse
I	Primaire
II	Secondaire
an	espace de sortie de la zone non garnie
app	Apparent
b	bouchage (apparition des premiers cristaux)= sursaturation
C	Cristal – Cristaux
ch	Chaud
crit	Critique
(d)	Sous forme dissoute
db	débouchage (disparition des derniers cristaux)
diff	Diffusion
e	entrée
eff	effectif
emp	empirique
eq	équilibre
exp	expérimental
ext	externe
f	final
fi	fil de garnissage
fr	Froid
FS	Front de Solidification
fu	Fusion
(g)	Gaz
ga	Garnissage
H	Hydrogène
i	Dénomination d'une espèce
imp	Impuretés
in	intégration
int	Interne
iso	Isotherme
(L)	Liquide
li	Libre
lim	Limite
M	Masse molaire
ma	maille (pas du réseau)
macro	macroscopique
max	Maximal
micro	microscopique
Mo	Moment

mol	Moles
moy	Moyenne
n	Nucleus
N	Nucléation
o	Initiale
O	Oxygène
p	purification
pa	Parois
PF	Point Froid
po	pore d'une maille
r	réajusté
rc	réactionnel
ref	refroidissement
réf	Référence
S	Surfacique
(S)	Solide
s	en Sortie
sat	sSaturation
sel	sels
sim	simulation
SO	Surfaces d'une sphère et octaèdre ( $\sigma_{SO}$ )
sup	supérieur (côte la plus haute du module de refroidissement)
TC	Tube Central de remontée
tr	treillis
th	thermique
thé	théorique
tot	total
u	variable d'intégration
V	Volumique
ZR	Zone Refroidie
$\Gamma$	Interface

<i>Exposants</i>	
<i>SYMBOLE</i>	<i>DESCRIPTION</i>
dyn	dynamique
eq	équilibre
G	Croissance
L	Liquide
n	Ordre de cinétique de cristallisation
N	Nucléation
S	Solide
stat	statique
X	Réfère la nucléation (X=N) ou croissance (X=G)
*	Adimensionnel

Symboles mathématiques		
SYMBOLE	DESCRIPTION	UNITE
$(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$	Les trois vecteurs unitaires pour les coordonnées cylindriques (r, $\theta$ , z)	-
$\dot{x}$	par unité de temps	[x]/s
$\hat{x}$	par unité de longueur	[x]/m
$\vec{x}$	Grandeur vectorielle	[x]
$\underset{x}{=}$	tenseur	[x]
$\vec{n}$	Vecteur unitaire normal à la surface	[-]
$Dx/Dt$	Dérivée particulière $\frac{Dx}{Dt} = (\vec{v} \cdot \overrightarrow{grad})x + \frac{\partial x}{\partial t}$	[x]/s
$\overrightarrow{grad} x$	Gradient $\overrightarrow{grad} x = \frac{\partial x}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{\partial x}{\partial z} \vec{e}_z$	[x]/m
$div \vec{x}$	Divergence $div \vec{x} = \frac{1}{r} \frac{\partial(r x_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(x_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial x_z}{\partial z}$	[x]/m
$\forall x$	Pour tout x	
$\Delta$	Variation	



# I. Les Pièges Froids : des systèmes de purification du caloporteur sodium

---

Du fait de sa faible section efficace de capture neutronique, le sodium a été choisi très rapidement comme fluide caloporteur pour les Réacteurs à Neutrons Rapides, aux Etats-Unis, en Europe, en Russie, au Japon, en Inde, et plus récemment en Chine et en Corée du Sud. De plus, ses propriétés physico-chimiques sont très attractives : en effet il présente une large plage de température à l'état liquide sous pression atmosphérique, une conductibilité thermique 100 fois supérieure à celle de l'eau, une viscosité et une masse volumique voisines de celles de l'eau ; il est de plus peu corrosif pour les circuits dans les conditions de pureté spécifiées en réacteurs. Par ailleurs, le sodium est le plus commun des métaux alcalins. Largement répandu dans la nature, c'est le sixième élément le plus abondant qui compose la croûte terrestre (2,8%), sans compter les vastes quantités sous forme de chlorure de sodium contenues dans les mers et océans.

Cependant le sodium peut contenir des traces d'impuretés, principalement en oxygène et hydrogène dissouts. Lors des opérations de manutention des assemblages combustibles, dans le circuit primaire, ou lors d'opérations exceptionnelles de manutention de gros composants, de très faibles quantités de pollution, notamment d'oxygène, issu de l'air ou d'oxydes métalliques présents sur les surfaces métalliques, et de traces d'humidité, peuvent être introduites dans le sodium, en raison de son caractère très réducteur.

Dans le cas classique d'un circuit tertiaire en eau, la source principale en impuretés du circuit intermédiaire est liée à la diffusion continue d'un faible flux d'hydrogène produit dans le circuit tertiaire (par corrosion aqueuse des parois du circuit et par décomposition thermique partielle de l'hydrazine ajoutée à l'eau pour limiter la corrosion) au travers des parois tubulaires des générateurs de vapeur (GV). Les entrées d'air lors des opérations de maintenance peuvent introduire périodiquement quant à elles, une quantité limitée d'impureté en oxygène.

Les teneurs en impuretés doivent d'être maintenues inférieures aux valeurs imposées par les règles générales d'exploitation des réacteurs afin de ne pas dépasser quelques ppm pour l'oxygène et la centaine de ppb pour l'hydrogène. En effet, la pollution en oxygène provoque, au fil du temps une corrosion des surfaces métalliques et induit le transfert de leurs éléments constitutifs (Fe-Mn-Cr-Ni-Co). La formation de leurs isotopes radioactifs ( $^{54}\text{Mn}$ - $^{51}\text{Cr}$ - $^{60}\text{Co}$ - $^{63}\text{Ni}$ - $^{59}\text{Fe}$ ) rend alors difficile les opérations de maintenance. Quant à la pollution en hydrogène, sa teneur est contrôlée à un niveau relativement bas afin d'être en mesure de détecter au plus tôt une éventuelle réaction sodium/eau susceptible de se produire dans l'hypothèse d'une fuite d'eau à travers les tubes des générateurs de vapeur. Un niveau plus important en impureté d'hydrogène pourrait masquer les petites fuites, dont la propagation mènerait en une fuite de plus en plus importante, voir à la rupture d'un nombre de tubes des GV plus conséquent.

Par ailleurs, pour de très fortes concentrations, ces polluants peuvent cristalliser sous forme d'oxyde et d'hydruure de sodium sur les parois froides des circuits. Ces dépôts pourraient conduire à un éventuel bouchage de sections rétrécies, à la réduction du coefficient de transfert des échangeurs de chaleurs de circuits auxiliaires.

Ainsi, le bon fonctionnement d'un réacteur à neutrons rapides nécessite de maîtriser la qualité de son fluide caloporteur, notamment en ce qui concerne les teneurs en oxygène et hydrogène. Des systèmes de purification du sodium, les pièges froids, ont été mis en place pour assurer le piégeage de ces impuretés selon un principe de cristallisation par refroidissement du sodium liquide. Ce mode de purification est fondé sur la diminution de la solubilité de ces composés avec l'abaissement de la température à une valeur presque nulle au voisinage du point de fusion du sodium, égale à 97,8°C. Cette cristallisation s'opère sur garnissage, laine d'acier tricotée. La cristallisation de l'hydrure de sodium peut s'effectuer également au contact des parois froides du piège, selon les conditions locales. La purification des impuretés se réalise en ligne via des circuits auxiliaires, dans lesquels est déviée une partie du fluide sodium circulant dans la cuve primaire et les circuits intermédiaires.

De par le besoin de purifier le sodium, caloporteur des RNR-Na, ce premier chapitre introduit le concept du piège froid comme système de purification par cristallisation ainsi que son principe de fonctionnement. Pour cette raison, les connaissances et mécanismes de nucléation et croissance des impuretés sont dans un premier temps décrits.

## I.1 Pourquoi purifier le sodium des RNR-Na ?

### I.1.1 Description technologique des RNR-Na : trois circuits d'échange

Les réacteurs à neutrons rapides comportent trois circuits d'échange thermique (Figure I-1):

- Le circuit primaire véhicule du sodium actif (activation du sodium et contamination) ; toutefois le retour d'expérience a montré que son niveau d'activité est relativement faible du fait du caractère faiblement corrosif du sodium de haute pureté, en comparaison avec d'autres filières telles que celles de deuxième et troisième génération, refroidies à l'eau. Son rôle est de transmettre la puissance thermique du cœur aux circuits secondaires à travers les échangeurs intermédiaires : la pompe primaire refoule le sodium « froid » à l'entrée du cœur puis, en sortie du cœur, le sodium « chaud » est dirigé vers les échangeurs intermédiaires (EI).
- Les circuits intermédiaires, dénommés parfois secondaires, sont indépendants les uns des autres. Ils sont couplés thermiquement au circuit primaire par les échangeurs intermédiaires. Ils transmettent la puissance thermique du cœur vers le système de conversion d'énergie qui est classiquement constitué d'un cycle de Rankine eau-vapeur, bien que d'autres systèmes alternatifs soient également à l'étude (cycle de Brayton à gaz notamment).
- Les circuits tertiaires, dans lesquels circulent de l'eau, sont couplés aux circuits secondaires par les générateurs de vapeur. Cette eau se vaporise par échange calorifique avec le sodium chaud, provenant des échangeurs intermédiaires. La vapeur générée servira à activer le groupe turboalternateur pour la production d'électricité puis sera à nouveau condensée.

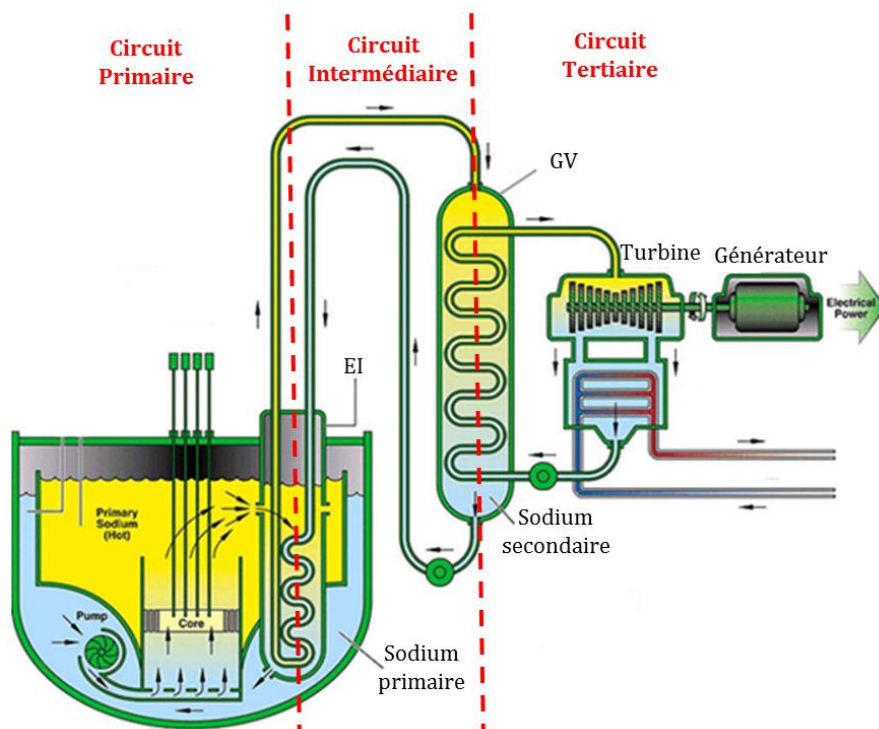


Figure I-1 : Réacteurs à neutrons rapides

### I.1.2 L'oxygène et l'hydrogène : impuretés principales du sodium caloporteur

Plusieurs éléments contribuent à polluer la qualité du caloporteur sodium, tels que l'entrée d'oxygène issu des nouvelles structures métalliques introduites dans le sodium (Figure I-2), par décomposition des oxydes métalliques et la diffusion d'atomes d'hydrogène produit principalement par corrosion aqueuse au niveau des générateurs de vapeur (Figure I-3).

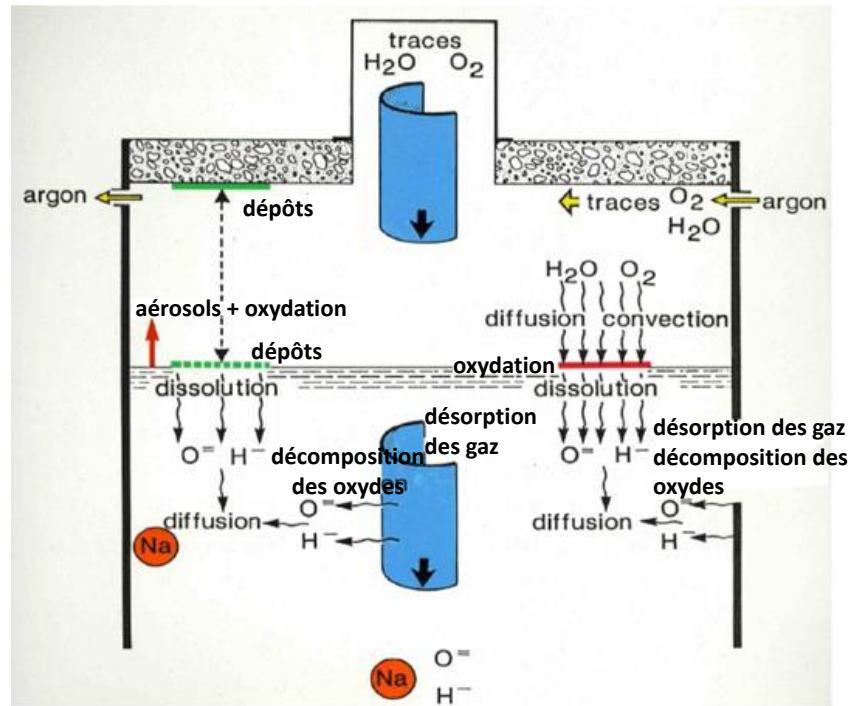


Figure I-2 : Origine des principales sources de pollutions dans le circuit primaire

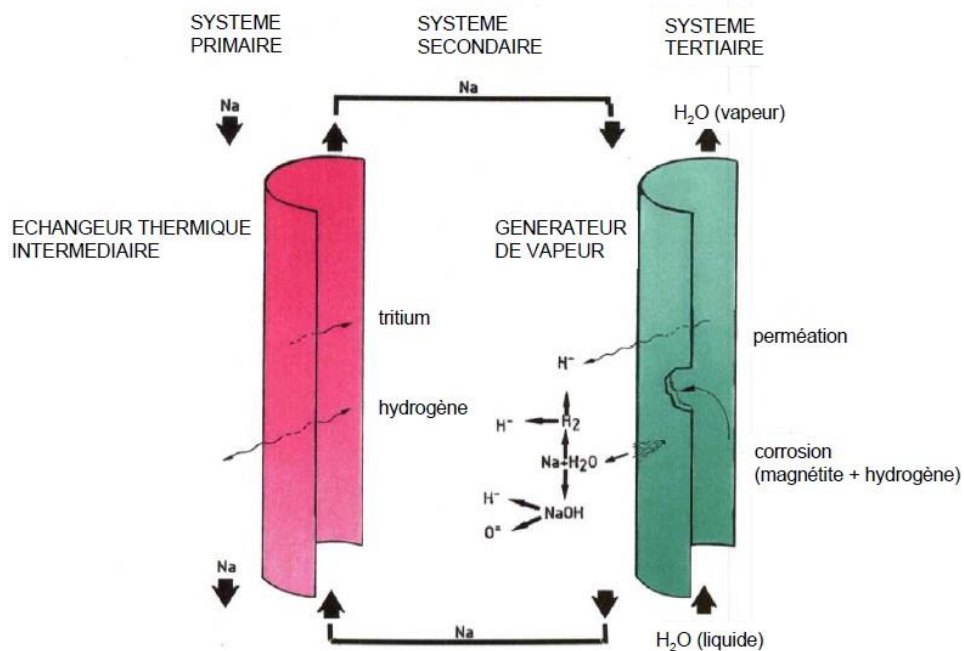
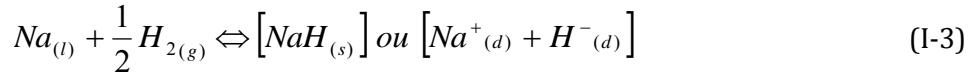
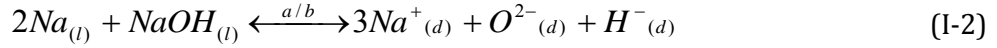
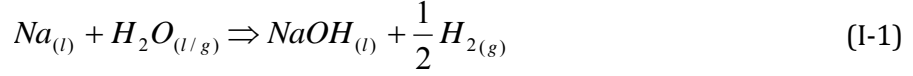
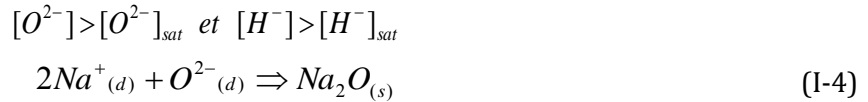


Figure I-3 : Origine des principales sources de pollutions dans le circuit intermédiaires

La teneur en oxygène dissout dans le sodium doit être contrôlée pour limiter la corrosion, notamment dans le circuit primaire. De la même façon, la teneur en hydrogène doit être contrôlée et maintenue à une faible valeur dans les circuits intermédiaires, afin de permettre une détection rapide d'une éventuelle entrée d'eau dans le sodium, au niveau du générateur de vapeur.



La réaction (I-1) est totale, instantanée, irréversible et fortement exothermique ( $\Delta H_{rc(500^\circ C)} = -162,4$  kJ/mole). La réaction (I-2) dans le sens direct (b) est thermodynamiquement possible en dessous de  $410^\circ C$  mais sa cinétique n'est appréciable que pour des températures supérieures à  $300^\circ C$ . La réaction (I-2) dans le sens inverse (a) se produit pour des températures supérieures à  $410^\circ C$  si la pression d'hydrogène atteint la pression d'équilibre selon la loi de Sievert. Les conditions expérimentales ne permettant pas de réaliser cette condition, l'hydroxyde de sodium est ainsi décomposé (réaction directe dans le sens (b)). Dès lors que les concentrations respectives en O et H dépassent les limites de solubilité, les ions dissouts peuvent former avec le sodium des composés solides :



Les lois de solubilité de (Wittingham 1976) pour l'hydrogène et (Noden 1972) pour l'oxygène ont été établies sous la forme des corrélations suivantes représentées sur la Figure I-4:

$$\log_{10}[H(ppm)] = 6,467 - \frac{3023}{T} \text{ pour } T \in [383 - 673]$$

$$\log_{10}[O(ppm)] = 6,250 - \frac{2444,5}{T} \text{ pour } T \in [383 - 823] \quad (I-6)$$

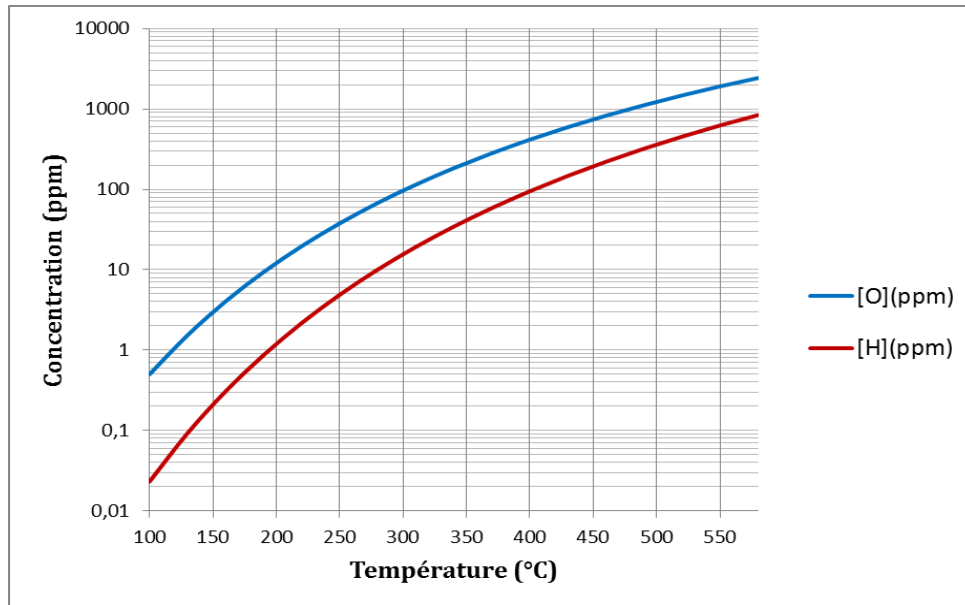


Figure I-4 : Diminution des solubilités d'hydrogène et d'oxygène avec l'abaissement de température (corrélations de (Wittingham 1976) pour l'hydrogène et de (Noden 1972) pour l'oxygène)

### I.1.3 Mise en place de systèmes de purification

La teneur en oxygène dissout dans le sodium doit être contrôlée pour limiter la corrosion, notamment dans le circuit primaire. De la même façon, la teneur en hydrogène doit être contrôlée et maintenue à une faible valeur dans les circuits intermédiaires, afin de permettre la détection rapide d'une éventuelle entrée d'eau dans le circuit sodium, au niveau du générateur de vapeur. Les concentrations limites à respecter, imposées par les contraintes énoncées ci-dessus et préconisées en France suite au retour d'expérience issu des divers réacteurs expérimentaux, sont de :

$$[O] < 3 \text{ ppm} \quad \text{et} \quad [H] < 0,1 \text{ ppm} \quad (I-7)$$

La nécessité d'utiliser un sodium à faible teneur en impuretés (oxygène et hydrogène) conduit à équiper les circuits intermédiaires (et primaire) de *systèmes de purification*, implantés au niveau de boucles auxiliaires et qui permettent de piéger ces impuretés (Figure I-5).

L'étude des besoins de purification du sodium des circuits intermédiaires met en évidence trois situations :

- En phase de démarrage  
Lors du remplissage en sodium des circuits et de leur première montée en température, ou lors d'une manutention de composant, il y a pollution du sodium en oxygène et en hydrogène (provenant des oxydes métalliques formés superficiellement sur les parois du circuit et de l'humidité adsorbée au contact de l'atmosphère) qu'il est nécessaire de purifier rapidement.

- En phase de fonctionnement normal

Les systèmes de purification assurent principalement l'élimination de l'hydrogène qui diffuse à partir des générateurs de vapeur ainsi qu'une partie du tritium produit dans le cœur et qui diffuse à travers les échangeurs intermédiaires.

Ils assurent également l'élimination de l'oxygène présent dans les circuits suite aux campagnes de manutention : combustible dans le circuit primaire, composants dans les circuits primaire et intermédiaires, en cas de nécessité d'intervention pour contrôle ou réparation.

- En campagne de purification

Cette phase fait suite à un incident tel qu'une fuite d'eau. Les alarmes de détection d'hydrogène et les procédures de gestion de la réaction sodium/eau mises en œuvre peuvent amener à la vidange du circuit principal dans un ou plusieurs stockages dédiés. Avec ou sans vidange, le sodium peut être purifié, le circuit intermédiaire ou les stockages étant connectés à un système de purification. Il permet d'éliminer rapidement les impuretés introduites lors de la fuite. Cette opération peut se dérouler en parallèle à la phase de maintenance avec la réparation du circuit concerné.

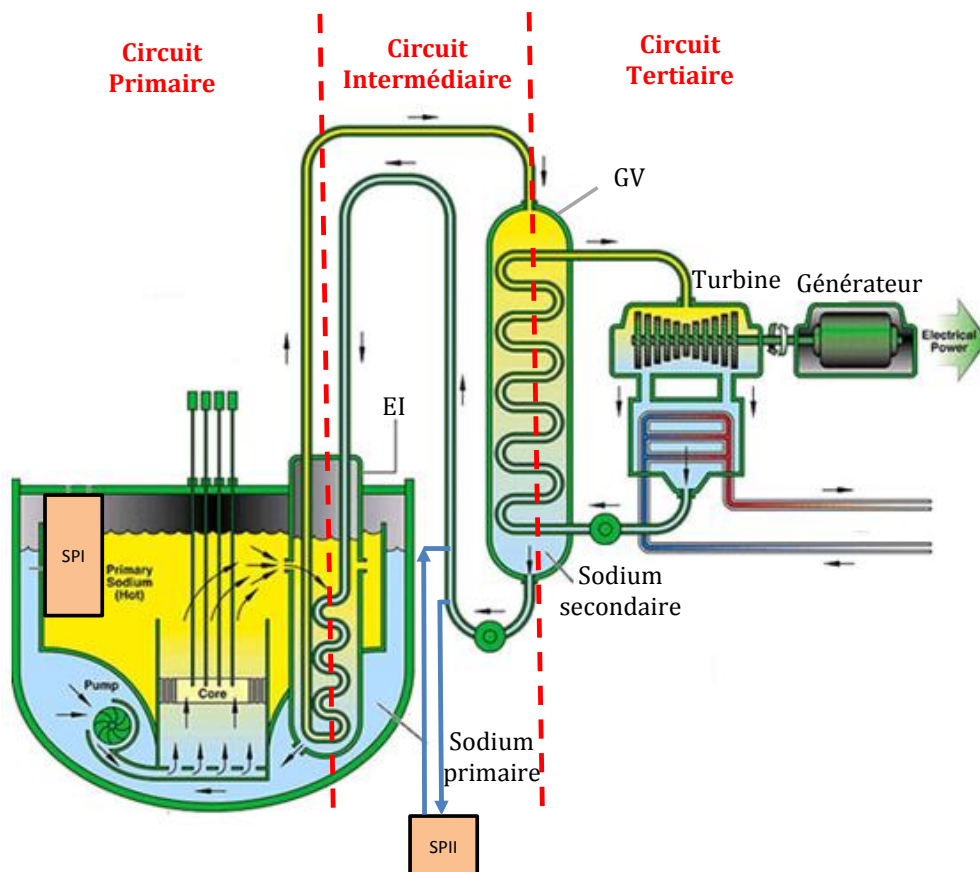


Figure I-5 : Disposition des systèmes de purification (SP) primaire(I) et secondaire(II)



## I.2 Etat de l'art sur la description du fonctionnement des Pièges Froids

### I.2.1 Une purification par cristallisation des impuretés sodium

#### I.2.1.1 Une solubilité faible au point de fusion du Sodium

Le principe de purification adopté pour limiter les teneurs en oxygène et hydrogène du sodium repose sur la diminution de la solubilité de ces éléments avec l'abaissement de la température. En effet, les corrélations proposées par Wittingham et Noden montrent que la règle générale d'exploitation imposée de 0,1 ppm en concentration d'impureté d'hydrogène et de 3 ppm en concentration d'impureté d'oxygène dans le caloporteur sodium peut être obtenue pour des températures sensiblement supérieures au point de fusion du sodium de 97,8 °C (Figure I-6).

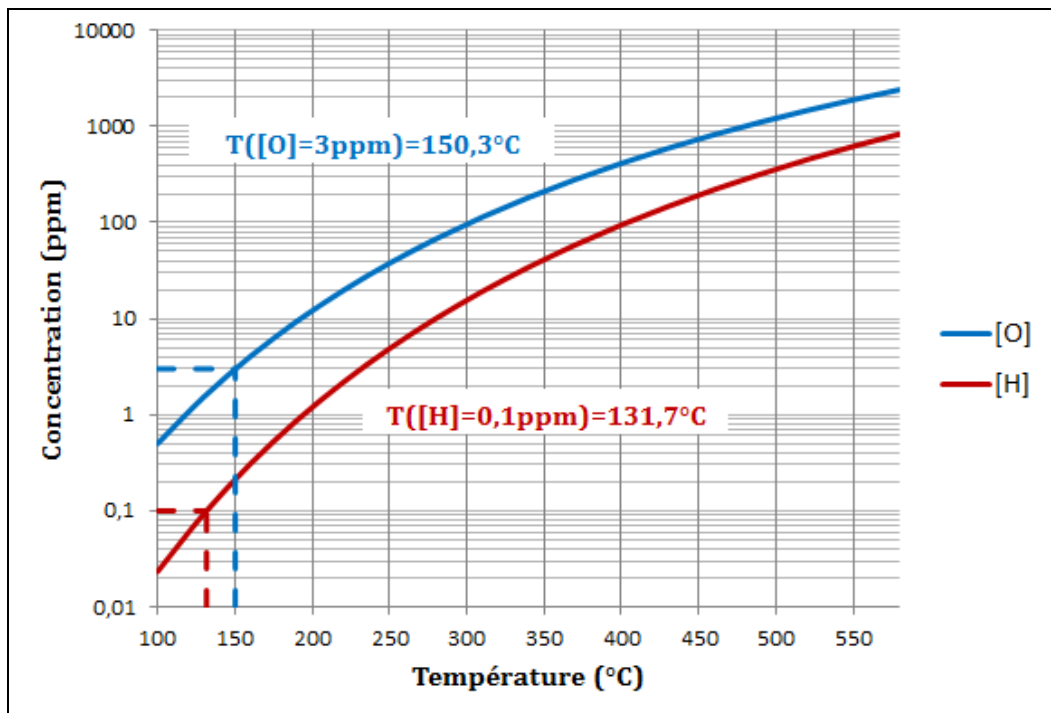


Figure I-6 : Températures de saturation correspondant aux solubilités limites d'hydrogène et d'oxygène

Ainsi, pour une valeur de concentration donnée, au-dessus de la température de saturation, l'élément considéré sera entièrement dissout. En revanche, au-dessous de la température de saturation, il pourra cristalliser partiellement par nucléation et/ou croissance. Ceci amène à considérer un système de purification comportant une zone où la température est amenée à une valeur suffisamment basse afin que ces éléments puissent cristalliser. Ces systèmes de purification sont appelés pièges froids.

### I.2.1.2 La sursaturation : force motrice de la cristallisation

La cristallisation correspond à la formation de solide à partir d'une ou de plusieurs phases liquides ou d'une phase gazeuse. Les processus de cristallisation se produisent uniquement dans des phases sursaturées, c'est-à-dire hors équilibre. En effet, les expériences ont montré qu'en l'absence de précipités déjà formés, il est nécessaire d'atteindre une température sensiblement inférieure à la température de saturation dite température de nucléation pour amorcer la cristallisation (Figure I-7).

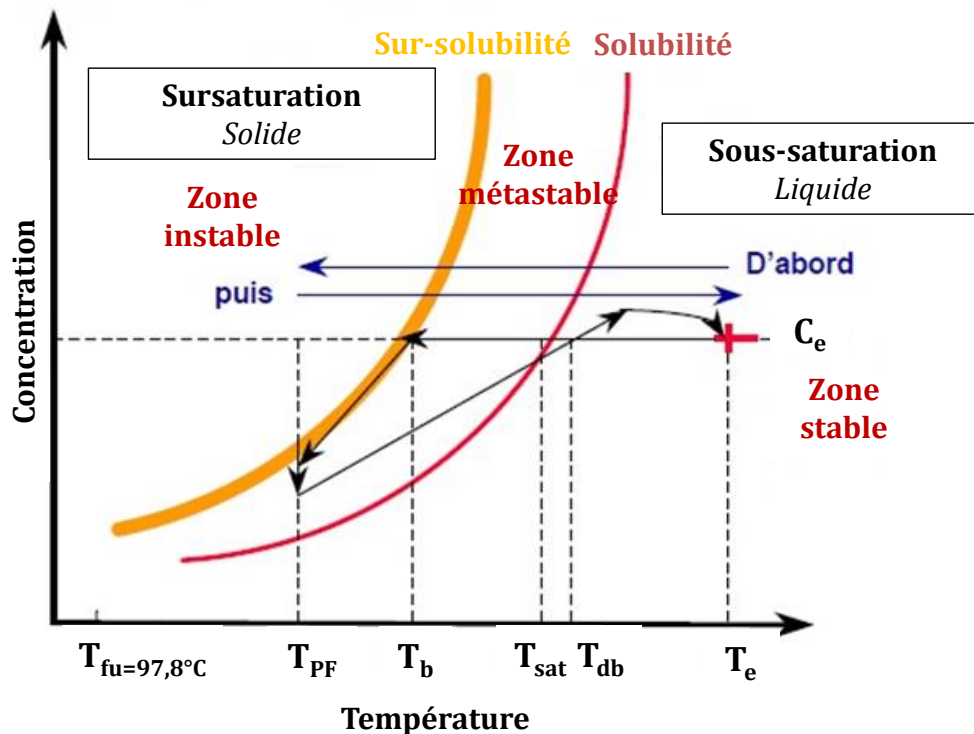


Figure I-7 : Diagramme d'Ostwald-Miers ( $C=f(T)$ ) pour une impureté déterminée)

Dans le cas des pièges froids, cette température est appelée « température de bouchage »  $T_b$ . Cette terminologie se justifie par le fait que la cristallisation se produisant à cette température dans un appareil de mesure, dénommé « indicateur de bouchage », permettant le refroidissement du sodium avant passage dans une section rétrécie, génère un dépôt provoquant une perte de charge dans la section rétrécie et une chute du débit. La température dite de bouchage est la température mesurée pour laquelle on observe la chute de débit.

Ainsi, pour faire cristalliser une phase solide, il faut établir une certaine sursaturation dans la solution, c'est-à-dire une concentration supérieure à la solubilité, pour une température donnée. La sursaturation caractérise donc l'écart à l'équilibre d'une phase liquide avec une phase solide, c'est-à-dire l'écart à la solubilité du composé. Une solution peut être saturée par refroidissement, par évaporation du solvant, ou encore par ajout d'un composé qui fait diminuer la solubilité du soluté (méthode dite de relargage).

Le système ainsi sursaturé évolue de manière à atteindre l'équilibre thermodynamique (atteinte de la solubilité), grâce à la nucléation puis à la croissance des nuclei formés. Les cinétiques de nucléation et de croissance sont d'autant plus importantes que l'écart entre la température de la solution et la température de saturation est élevé.

Il en va de même dans le cas de la dissolution. Il faut atteindre une température sensiblement supérieure à la température de saturation correspondante, pour obtenir une cinétique de dissolution élevée des cristaux formés. Dans ce cas présent, cette température est appelée « température de débouchage »  $T_{db}$ .

Entre les courbes de saturation et de sursaturation, il existe une zone métastable où aucun nouveau nucleus ne peut se former. En revanche, des cristaux formés préalablement peuvent grossir dans cette zone.

Si la température est supérieure à la température de saturation pour une concentration donnée, un cristal placé dans la solution se dissout. C'est la zone de sous-saturation ou zone stable.

Si la température est inférieure à la température de sursaturation, la nucléation se développe instantanément. C'est la zone labile (ou instable).

---

## I.2.2 Une purification par Nucléation et Croissance

---

### I.2.2.1 La Nucléation : étape clé de la purification

---

La nucléation ou encore appelée germination est l'étape de transition entre deux états d'organisation de la matière. Cette étape forme les nuclei, amorceurs de la cristallisation à partir d'agglomérats. Si les conditions à la nucléation ne sont pas satisfaites, aucune cristallisation ne s'en suivra.

Plusieurs types de nucléation sont à distinguer (Figure I-8):

- La nucléation primaire : apparition de cristaux de la phase considérée dans une solution qui en est dépourvue. On peut distinguer :
  - La nucléation primaire homogène : les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contact avec les parois du cristalliseur ou d'autres particules solides.
  - La nucléation primaire hétérogène : les cristaux se forment sur un support (surface du cristalliseur, garnissage, poussière, cristal d'une autre phase, ...) La présence de sites favorables à la nucléation permet d'abaisser le seuil de sursaturation
- La nucléation secondaire : les nouveaux cristaux proviennent, par cisaillement, hydrodynamique ou attrition, de cristaux de la même phase déjà présents en solution.

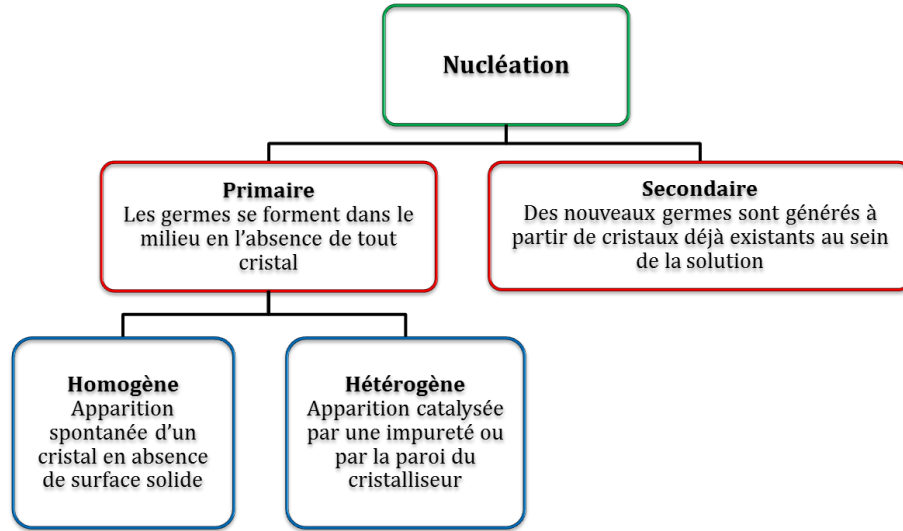


Figure I-8 : Schéma récapitulatif des différents types de nucléation

Les équations de la nucléation primaire sont du même type que celles utilisées pour exprimer les vitesses de réaction chimique de type Arrhenius. Elles s'écrivent (Volmer et Olmer 1939) sous la forme :

$$J_{thé}^N = kc_{thé}^N \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (I-8)$$

La constante cinétique  $kc_{thé}^N$  dépend notamment de la fréquence d'attachement des molécules de soluté.  $(1/J_{thé}^N)$  représente le temps nécessaire pour obtenir un nucleus dans un m<sup>3</sup> de solution saturée. Faute de pouvoir calculer le terme pré-exponentiel et l'énergie de surface qui intervient dans l'énergie d'activation, une loi empirique est plus communément utilisée (DeJong 1979), (Randolph et Larson 1988), (Chiang et Donohue 1988) :

$$J_{emp}^N = kc_{emp}^N (\Delta C)^{n^N} = kc_{emp}^N (C(T) - C_{sat}(T))^{n^N} \quad (I-9)$$

La sursaturation est exprimée par la différence entre la concentration  $C(T)$  et la concentration à la saturation  $C_{sat}(T)$  pour une température correspondante  $T$ . La forme de l'équation (I-9) suggère que la vitesse de nucléation change très rapidement (Boistelle et Astier 1988) sur un intervalle de sursaturation réduit comme le montre la Figure I-9. Au-delà d'une valeur limite de la sursaturation  $S_s$ , ( $S_s = C(T) - C_{sat}(T)$ ), la vitesse de nucléation augmente extrêmement vite.

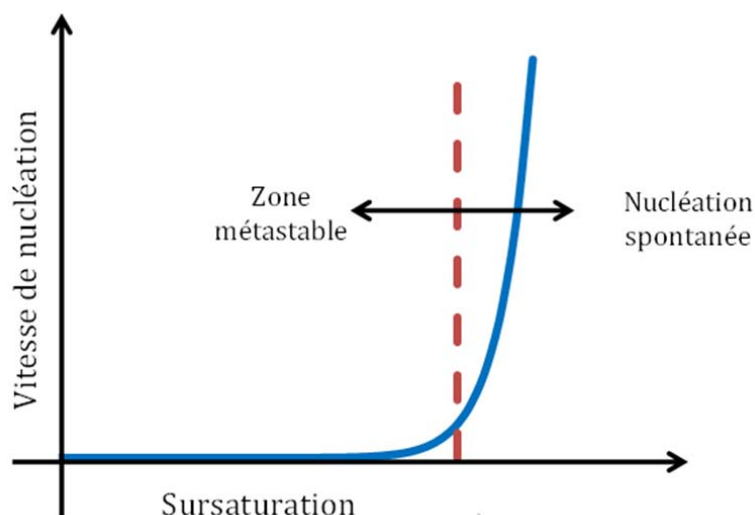


Figure I-9 : Evolution de la vitesse de nucléation  $J$  en fonction de la sursaturation  $S_s$

### I.2.2.2 La Croissance : une étape déterminée par la nucléation

Lorsque la taille du nucleus dépasse la taille critique, ce dernier cristallise puis se met à croître. C'est le phénomène de croissance, seconde étape de la cristallisation. Elle se déroule donc en solution sursaturée par augmentation de la taille des nuclei cristallins stables grâce à l'incorporation d'unités de croissance (molécules, atomes ou ions) dans des sites à haute énergie où elles sont fortement liées au réseau cristallin. La croissance dépend à la fois des caractéristiques propres du cristal (structure, liaisons et défauts) et des caractéristiques du milieu de croissance (sursaturation, température, conditions hydrodynamiques autour du cristal, solvant...).

#### I.2.2.2.1 La Croissance en solution : un processus en plusieurs étapes

Au cours de la croissance d'un cristal à partir d'une solution, il existe une couche limite d'adsorption à la surface du cristal, la couche limite de diffusion. D'après (Mullin 1972) et (Villermaux 1985), la cristallisation d'un soluté à partir d'une solution se décompose en sept étapes (Figure I-10 avec illustration au cas du sodium) :

- 1) Diffusion des unités constitutives des cristaux dans la couche limite entourant le cristal.  
Dans le fluide sodium, les unités de cristaux sont entourées d'une « couche de sodium ».
- 2) Adsorption des unités accompagnées de la « couche de sodium », à la surface du cristal.
- 3) Diffusion des unités de cristaux à la surface du cristal, à la recherche d'un site favorable.
- 4) Désolvatation des unités de cristaux.
- 5) Insertion des unités à la surface du cristal.
- 6) Désorption de la couche de sodium vers la couche limite de diffusion.
- 7) Diffusion de la « couche de sodium » vers le cœur de la solution.

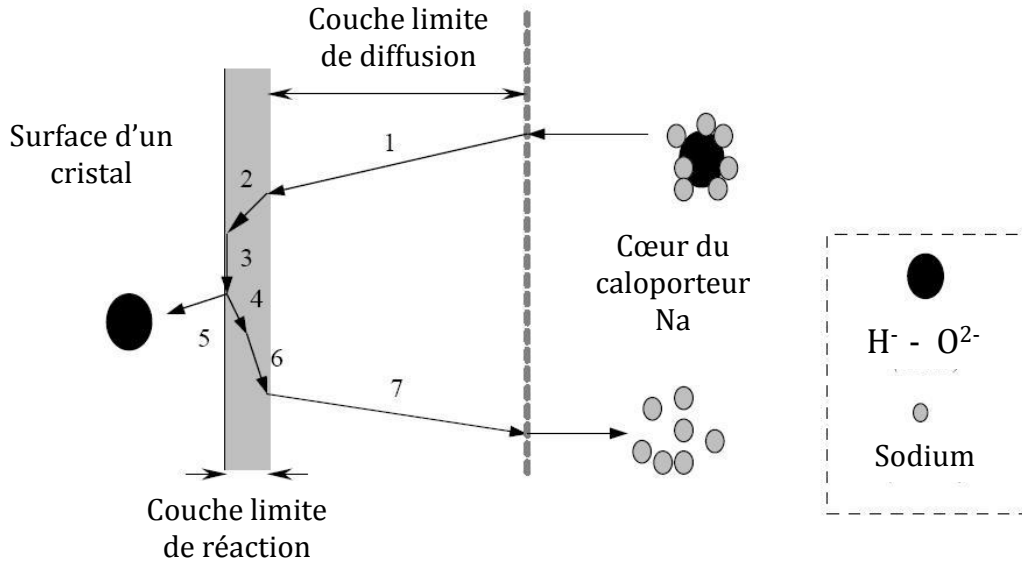


Figure I-10: Etapes de croissance d'un soluté en solution

Il est cependant difficile d'étudier la cinétique de croissance selon ces sept étapes. La théorie de diffusion-intégration est largement utilisée pour analyser la croissance d'un cristal. Plus spécifiquement, la croissance commence par le transport de matière de la solution vers la surface du cristal par diffusion, convection ou combinaison des deux, suivi de l'intégration au réseau cristallin (Berthoud 1912). A noter que la convection est négligeable pour les petits cristaux ( $<5 \mu\text{m}$ ).

Le taux de croissance peut être contrôlé par une des deux étapes (diffusion-intégration) ou par la combinaison des deux. Généralement, les dépendances en taille du taux de croissance peuvent résulter des différences dans les transferts de matière solution-particule en fonction de la taille des particules (Cise et Randlph 1972).

#### I.2.2.2.2 La Vitesse de Croissance

L'expression générale pour la vitesse de croissance est exprimée comme :

$$J^G = kc^G (\Delta C)^{n^G} = kc^G (C(T) - C_{\text{sat}}(T))^{n^G} \quad (I-10)$$

Avec  $kc^G$  le coefficient global de la croissance cristalline,  $n^G$  l'ordre global du processus de cristallisation par croissance,  $C(T)$  la concentration du soluté en solution sursaturée à la température  $T$  et  $C_{\text{sat}}(T)$  la concentration de saturation prise pour cette même valeur de température  $T$ . On considère en effet que la concentration à la surface du cristal est égale à la concentration de saturation du soluté.

Cette cinétique de croissance se divise entre le flux massique de soluté dans la couche de diffusion  $J_{\text{diff}}^G$  d'ordre égal à 1 et celui dans la couche d'intégration  $J_{\text{in}}^G$  d'ordre  $n^G$  supérieur ou égal à 1 :

$$J_{diff}^G = k c_{diff}^G (C(T) - C_{in}(T)) \quad (I-11)$$

$$J_{in}^G = k c_{in}^G (C_{in}(T) - C_{sat}(T))^{n^G} \quad (I-12)$$

Avec  $C_{in}(T)$  la concentration du soluté à l'interface des couches d'intégration et de diffusion. Expérimentalement, on retrouve que si la croissance est limitée par l'étape d'intégration,  $n^G$  est voisin de 2. On retrouve donc un des cas limites de la théorie de BCF (Burton et al. 1951).

Ainsi, comme mentionné précédemment, la croissance peut être contrôlée par une des deux étapes ou par la combinaison des deux. Les profils de concentration montrent ces deux types de contrôle en fonction de la distance à la surface du cristal (Mersmann 2001) et représentés sur les Figure I-11 et Figure I-12 :

A noter que si l'étape limitante est :

- l'étape diffusionnelle :  $n^G=1$  (Figure I-11)
- l'étape d'intégration :  $n^G=2$  (Figure I-12)
- limitation par contribution des 2 étapes :  $1 < n^G < 2$

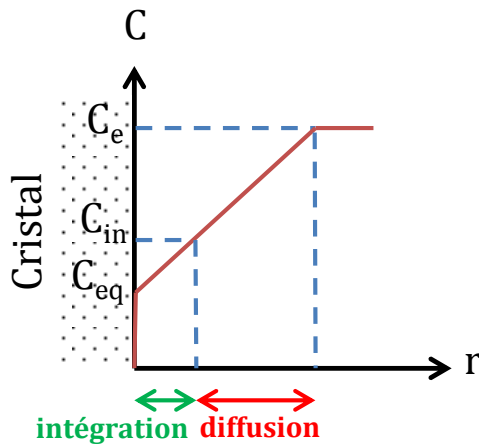


Figure I-11 :  $(C_e - C_{in}) > (C_{in} - C_{eq})$   
Croissance limitée par la diffusion

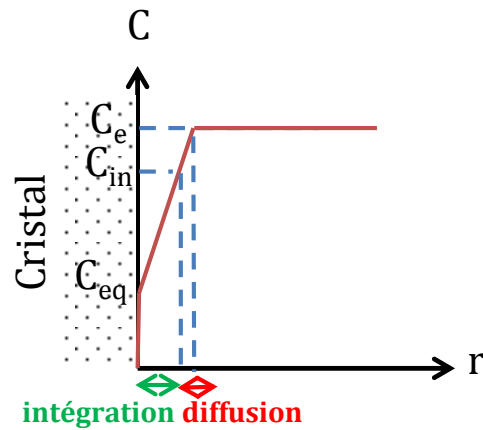


Figure I-12 :  $(C_e - C_{in}) < (C_{in} - C_{eq})$   
Croissance limitée par l'intégration

## I.2.3 Conception des Pièges Froids comme système de purification

### I.2.3.1 Fonctionnement d'un piège froid comme système de purification

#### I.2.3.1.1 Les Trois fonctions d'un piège froid

Bien que les teneurs en impuretés soient relativement faibles, de l'ordre du  $\mu\text{g}/(\text{g de sodium})$  en général, en concentrations trop importantes, ces impuretés peuvent précipiter de manière incontrôlée aux points froids des installations et provoquer ainsi des bouchages partiels ou totaux à ces endroits.

De ce fait, l'élimination de la majeure partie de ces impuretés par l'intermédiaire des pièges froids est indispensable au bon fonctionnement des circuits sodium. Ces derniers assurent trois fonctions :

- Le refroidissement du sodium tel que sa température soit inférieure aux températures de saturation des impuretés en oxygène et hydrogène.
- La cristallisation des impuretés dès lors que, pour un piège neuf, les températures de sursaturation des impuretés aient été atteintes (phénomènes de nucléation puis de croissance). Pour un piège ayant déjà fonctionné, c'est l'obtention d'une température inférieure à la température de saturation qui suffit pour faire croître des cristaux préexistants.
- La rétention des cristaux formés avant le réchauffement du sodium purifié.

Les Figure I-13 et Figure I-14 montrent le piège froid du circuit primaire de la centrale Phénix ainsi que celui de démonstration de l'Ecole Sodium du CEA de Cadarache.

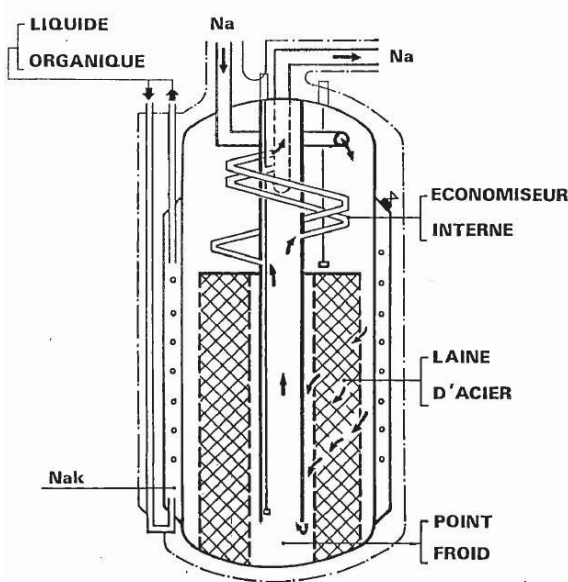


Figure I-13 : Piège Froid du circuit primaire de la centrale Phénix



Figure I-14 : Piège Froid de démonstration (miniature) de l'école Sodium du CEA de Cadarache

#### I.2.3.1.2 Principe de purification des impuretés

Ces pièges froids sont des systèmes à circulation forcée. Ils se présentent comme des échangeurs à contre-courant. Insérés dans une boucle auxiliaire aux boucles intermédiaires, annexe (A.I.1), le principe de purification des impuretés, Figure I-15, est le suivant:

- Le sodium est dans un premier temps refroidi dans un échangeur-économiseur interne jusqu'à une température voisine de la température de saturation  $T_{sat}$  de l'impureté à piéger. (1)
- Le sodium passe ensuite dans un refroidisseur où il est refroidi par un fluide de refroidissement circulant dans une double-enveloppe autour de la paroi externe du piège froid jusqu'à une température désirée, inférieure à la température de saturation. (2)
- Lorsque la température de sursaturation ( $T_b$ ) est atteinte, il y a alors nucléation sur les surfaces du garnissage (laine d'acier inoxydable) ou parois froides du piège (pour le cas



de l'hydruure uniquement), puis croissance des cristaux. Ces cristaux formés sont retenus au niveau du garnissage ou des parois. (3)

- Le courant de sortie est ensuite réchauffé dans l'échangeur-économiseur. (4)

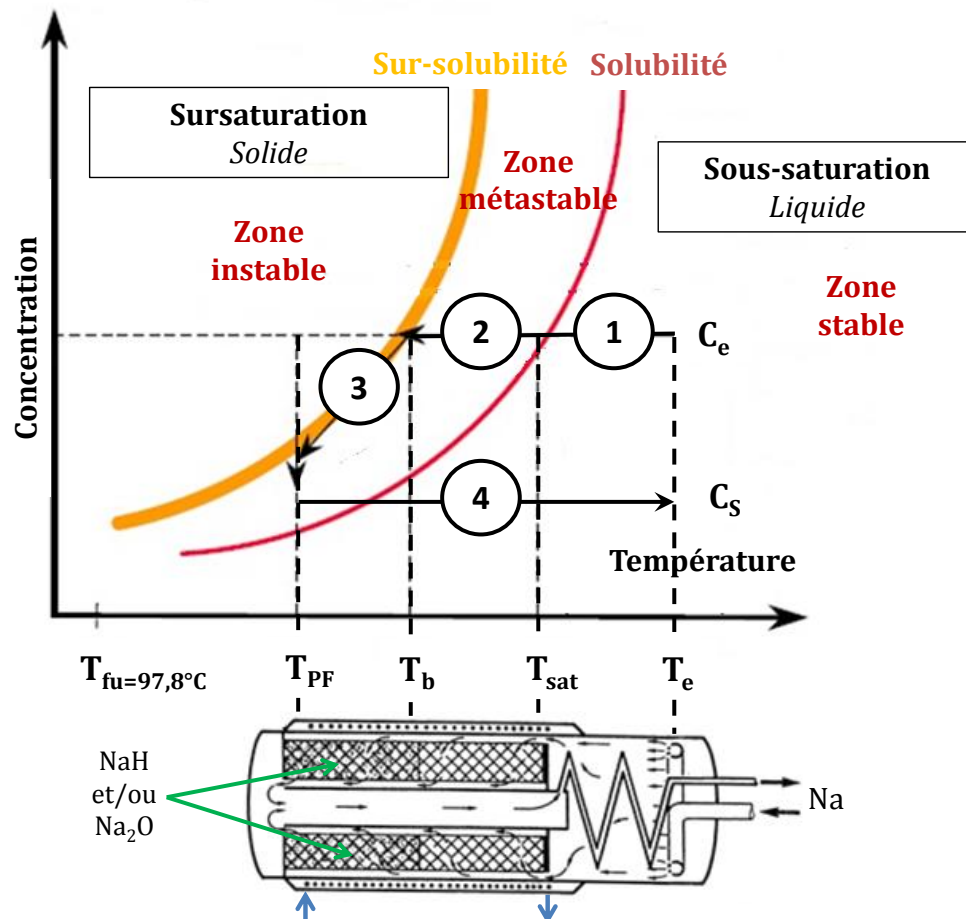


Figure I-15 : Principe de purification par cristallisation dans un Piège Froid

Il apparaît expérimentalement (Latgé 1981) que seule la nucléation hétérogène a lieu dans le cas d'une cristallisation sur garnissage. Cela signifie que la température de sursaturation à atteindre pour amorcer la nucléation homogène est inférieure à la température la plus basse du piège (température du point froid =  $T_{PF} > 97,8^\circ\text{C}$ )

Ainsi, le garnissage assure deux fonctions : la cristallisation des impuretés, en garantissant la nucléation hétérogène puis la croissance, et la rétention des cristaux, ces derniers restants accrochés à la laine d'acier.

### I.2.3.2 Critères de performance et dimensionnement d'un piège

La conception des pièges froids se base sur un cahier des charges dont les critères nécessitent une certaine connaissance des contraintes de pollution auxquelles le réacteur peut être soumis ainsi que des objectifs à poursuivre. De plus, il convient de minimiser le temps à l'arrêt du réacteur en cas d'incident type réaction sodium/eau.

Le dimensionnement de tout dispositif de purification par piège froid requiert non seulement la disponibilité de données expérimentales, la connaissance des mécanismes de nucléation et de croissance des impuretés ainsi que des conditions opératoires mais également des critères de performance du cahier des charges. Parmi ces derniers, on trouve : l'efficacité de purification, la vitesse de purification, la capacité de remplissage et la compacité du piège.

- L'efficacité de purification  $\varepsilon$

L'efficacité d'un piège froid est définie par rapport à une impureté et, des conditions de fonctionnement et un instant donnés. Elle est égale au rapport entre la diminution de concentration de l'impureté effectivement obtenue et la diminution maximale de concentration de cette même impureté théoriquement réalisable.

Exprimée en fonction des concentrations à l'entrée du piège  $C_e$ , en sortie  $C_s$  et de la concentration de saturation à la température du point froid  $C_{T_{PF} \text{ sat}}$ , elle est définie comme :

$$\varepsilon = \frac{C_e - C_s}{C_e - C_{T_{PF} \text{ sat}}} \leq 1 \quad (I-13)$$

Les valeurs d'efficacité, calculées pour des conditions expérimentales variées, se situent dans un intervalle relativement large. En effet, elles sont notamment fonction du type d'impureté, du temps de séjour du sodium dans le piège, de la vitesse de refroidissement, de la sursaturation, de la conception interne du piège et de la surface volumique de garnissage.

(Latgé 1981), via ses expériences avec un piège froid modèle, a mis en évidence deux phénomènes lors de l'évolution de l'efficacité en fonction du temps (Figure I-16) :

- L'efficacité diminue en début de purification en raison de la compétition entre la nucléation et la croissance. La croissance n'est pas assez significative pour compenser le faible nombre de sites disponibles et la diminution de la sursaturation.
- L'efficacité augmente ensuite quasi linéairement en fonction du temps, essentiellement grâce au phénomène de croissance, dont la cinétique est directement liée à la surface offerte à la cristallisation.

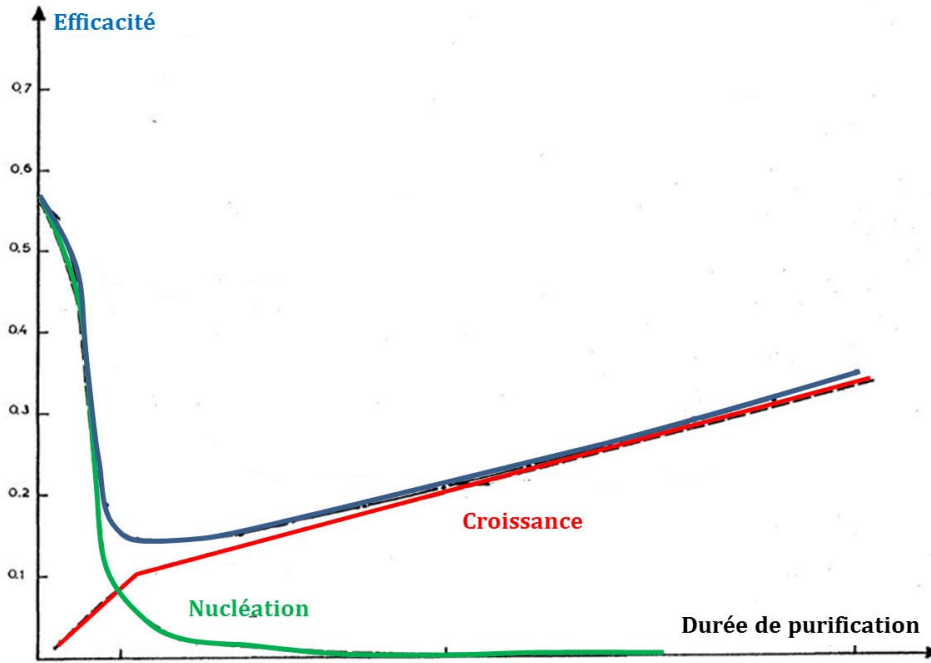


Figure I-16 : Contributions respectives de la nucléation et croissance dans l'efficacité (Latgé, 1981)

- La vitesse de purification  $v_p$

La vitesse de purification exprime la masse déposée en impureté par unité de temps. Elle est définie par :

$$v_p = \varepsilon Q (C_e - C_{T_{PF} - sat}) \quad (I-14)$$

Une valeur de vitesse de purification la plus élevée possible est recommandée, notamment en cas de pollution, afin de minimiser la durée de la campagne de purification et ainsi réduire la période d'indisponibilité du réacteur.

- La capacité de remplissage  $Cap$

La capacité de remplissage d'un piège est, pour une impureté donnée, la quantité de cette impureté que le piège est capable de retenir sans détérioration de son fonctionnement (pas de diminution rédhibitoire de débit). Elle est évaluée différemment selon la conception de la zone de rétention (parois du piège ou garnissage de laine d'acier).

- La compacité du piège  $Comp$

La compacité correspond au rapport entre le volume maximum d'impuretés retenues dans le piège par rapport au volume interne du piège où se situent les zones de dépôt.

$$Comp = \frac{V_{imp}}{V_{utile}} \quad (I-15)$$

### I.2.3.3 Conception initiale d'un piège Froid

---

Les quatre critères de performance présentés précédemment définissent le cahier des charges principal sur lequel se base la conception d'un piège froid.

Dès lors que le cahier des charges fonctionnel est établi, s'en suit une proposition de procédé basé sur la connaissance des mécanismes de cristallisation (nucléation et croissance) ainsi que sur l'analyse du retour d'expérience des réacteurs.

Par la suite un concept à échelle 1 est dimensionné, puis à partir des règles de similitude, la taille d'une maquette de démonstration est calculée. Postérieurement, des essais de validation sont réalisés afin de vérifier les performances recommandées du cahier des charges, les règles de similitude proposées mais aussi les procédures d'exploitation. Les étapes d'optimisation de la conception et de réalisation industrielle du piège froid commencent une fois l'étape maquette validée.

## I.2.4 Plusieurs configurations possibles : différentes zones d'écoulement

---

### I.2.4.1 Deux impuretés, deux comportements de cristallisation

---

Les études réalisées au CEA de Cadarache sur des pièges modèles ont montré que les deux impuretés, l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  et l'hydruure de sodium  $\text{NaH}$ , ne cristallisent pas de la même manière. En effet, si l'hydruure de sodium présente la particularité de se déposer sur les surfaces froides du piège, l'oxyde de sodium ne cristallise que sur le garnissage de laine d'acier. L'énergie d'activation mise en jeu dans le phénomène de nucléation de l'oxyde de sodium n'est pas assez élevée pour amorcer sa cristallisation. D'autre part la croissance des cristaux de  $\text{Na}_2\text{O}$  est limitée par l'étape de diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$  dans la couche limite solution-cristal alors que la croissance de cristaux de  $\text{NaH}$  est limitée par l'étape d'intégration des agrégats ( $\text{H}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) sur le réseau cristallin comme le mentionne (Latgé 2009). Ceci est en accord avec la forte diffusivité des ions hydrogène dans le sodium comparativement à celle des ions oxygène.

Ainsi, pour piéger les impuretés en oxygène et en hydrogène, deux types de piège co-existent : les pièges avec garnissage pour le dépôt de  $\text{Na}_2\text{O}$  et les pièges sans garnissage pour le piégeage de  $\text{NaH}$  sur les parois froides. On doit cependant noter qu'il est possible de cristalliser  $\text{NaH}$  sur un garnissage de laine d'acier, comme l'oxyde de sodium. Dans ce cas a lieu la co-cristallisation des impuretés d'oxyde et d'hydruure de sodium.

- **Pièges à garnissage pour un dépôt d'oxyde et/ou d'hydruure de sodium**

Lorsque le fluide caloporteur sodium s'écoule à travers le piège froid, il n'est pas recommandé industriellement qu'il traverse longitudinalement le garnissage comme le montre la Figure I-17. En effet, en cas d'une très forte sursaturation en entrée du piège, il y a risque de bouchage immédiat. Le piège devient alors totalement inefficace. Pour cette raison, les industriels conçoivent des pièges tels que l'écoulement à travers le garnissage se fasse radialement comme le montre la Figure I-18.

Par ailleurs, le piège peut être doté d'une zone isotherme (et supposée adiabatique) en sortie de la zone de refroidissement. En effet, une zone adiabatique en fin de piège permet un temps de séjour à la température ( $T_{\text{PF}}$ ) la plus froide du piège plus long, et donc une meilleure efficacité. (Figure I-19 et Figure I-20)

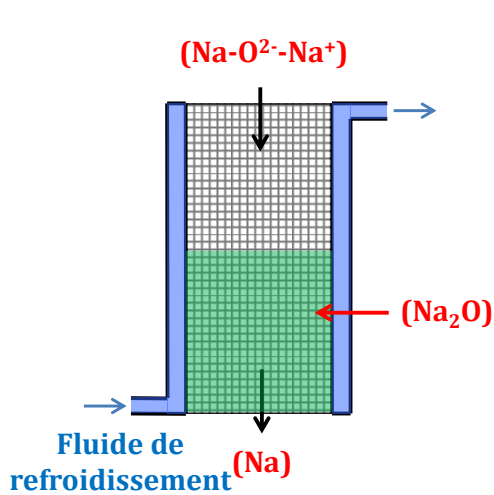


Figure I-17 : Ecoulement longitudinal

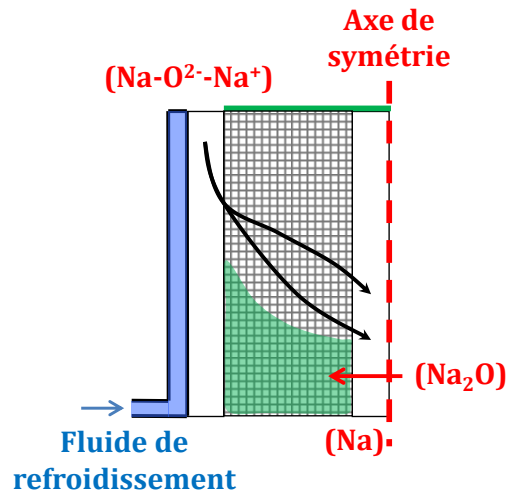


Figure I-18 : Ecoulement radial

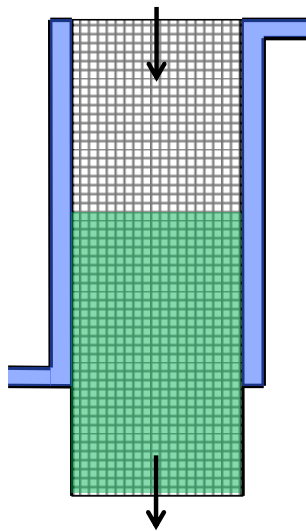


Figure I-19 : Piège Froid longitudinal doté d'une zone adiabatique

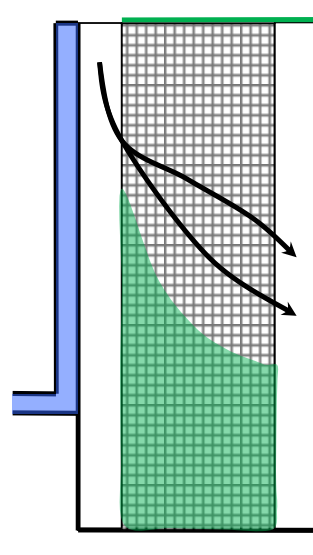


Figure I-20 : Piège Froid radial doté d'une zone adiabatique

- **Pièges à surfaces froides pour un dépôt d'hydrure**

L'hydrure de sodium cristallise sur les parois froides du piège froid (Figure I-21). Les phénomènes de nucléation et cristallisation se déclenchent de la même façon que pour le garnissage. Il faut atteindre la température de sursaturation pour que les premiers nuclei apparaissent.

En fonctionnement normal, ce type de piège assure la purification du fluide caloporteur sodium dans les circuits secondaires, pollué principalement d'hydrogène. Cependant, l'occurrence d'un incident ne peut être écarté au cours de la vie d'un réacteur et la conception d'un piège froid doit obligatoirement prévoir un garnissage.

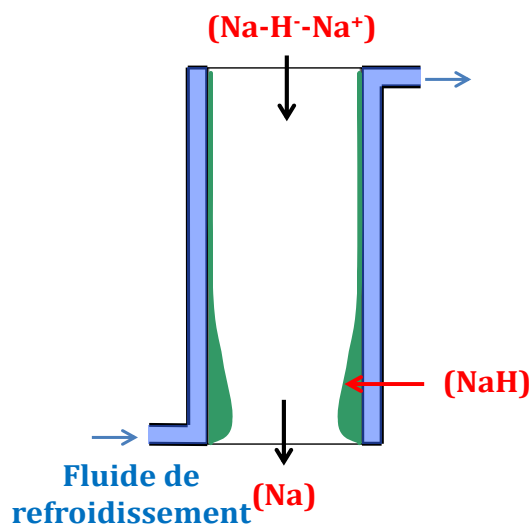


Figure I-21 : Piégeage de l'hydruure sur les parois froides

Une cristallisation sur parois froides peut présenter plusieurs avantages vis-à-vis d'une cristallisation sur garnissage :

- une zone sans garnissage permet un libre écoulement du sodium ; dans le cas où le gradient thermique conditionnerait une recirculation du fluide contre les parois du système, sa purification n'en serait que plus efficace.
- L'accumulation d'hydruure de sodium sur les parois froides facilitera une opération de retraitement, si cette opération consiste à réchauffer directement la paroi pour obtenir la décomposition de l'hydruure de sodium comme l'indiquent Latgé et Lagrange (1988).

#### I.2.4.2 Architecture de pièges froids

Différentes architectures de pièges ont été proposées par les Etats-Unis, la Russie, la France, l'Inde ou le Japon, présentées en annexe (A.I.2). On retiendra principalement le piège froid du réacteur SuperPhénix, le piège PSICHOS qui présente les deux configurations citées précédemment (Figure I-22).

Breveté par C. Latgé, ce piège présente :

- Une zone de refroidissement non garnie et modulaire, propre à la cristallisation de l'hydruure de sodium sur parois froides
- Une zone isotherme à garnissage, principalement dédiée à la cristallisation de l'oxyde de sodium en cas de réaction sodium/eau et de l'hydruure de sodium si sa cristallisation en zone non garnie ne présente pas une efficacité maximale.

L'écoulement dans le garnissage est radial, afin d'éviter un éventuel bouchage. Il est par ailleurs doté de deux tampons knitt en parallèle afin de rééquilibrer les pertes de charge lorsque l'un des deux tampons est trop rempli.

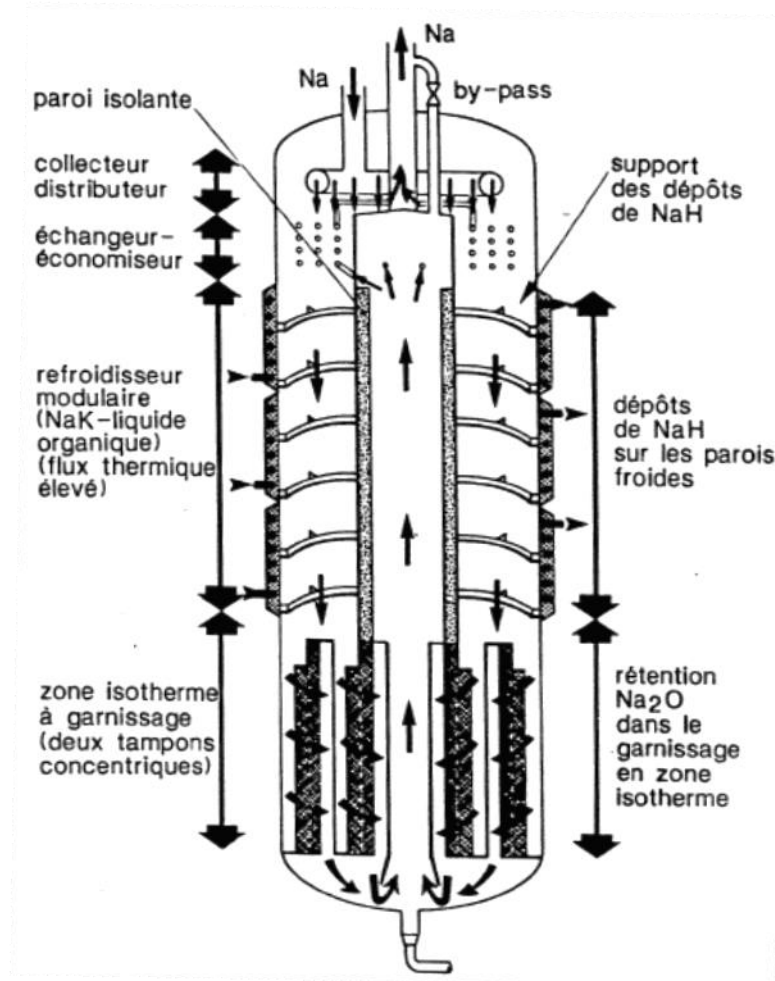


Figure I-22 : Piège Froid PSICHOS de SPHX

### I.3 Enjeux : développement d'un outil de simulation du fonctionnement des Pièges Froids

Une fois l'architecture d'un piège maquette définie, les études portent sur l'influence des paramètres d'entrée du système et de ses caractéristiques géométriques. Les performances obtenues seront alors caractéristiques du concept étudié. Cependant, comme la construction et la mise en œuvre d'une maquette de piège s'avère coûteuse autant sur le plan de l'investissement financier qu'en termes de disponibilité des opérateurs pour les séries d'essais à réaliser (sur de longues durées), il sera difficile de réaliser des tests expérimentaux pour de nombreux types de concept envisagés.

Il apparaît ainsi clairement que disposer d'un outil d'aide à la conception, à l'analyse du fonctionnement et à la conduite des pièges froids facilitera grandement le développement et l'exploitation de ces systèmes.

---

### I.3.1 Apport et intérêt de cet outil

---

L'élaboration d'un outil d'aide à la conception, l'analyse du fonctionnement et la conduite des pièges froids a déjà fait l'objet de nombreuses études.

En 1970, (Goplen et al. 1970) évaluent les performances de purification via le développement d'un modèle simplifié de transfert de matière. Le but premier de ces simulations est d'estimer la valeur du coefficient de transfert de matière qui régit le phénomène de cristallisation de l'oxyde de sodium, à partir de données issues de boucles sodium expérimentales. Quelques années plus tard, (McPheeters et Raue 1980) développent le modèle MASCOT (Model for Analyzing Sodium Cold Traps). Ce modèle permet d'étudier en fonction des diverses configurations de garnissage adoptées les profils de perte de charge, de température, de concentrations, de masse d'impuretés et de mouvement du fluide. Ils ne rendent compte que de la cristallisation de l'oxyde de sodium sur garnissage. Afin de simuler leur perte de masse, ils considèrent une loi globale de transfert de matière d'ordre 1. Les résultats de calculs et les essais expérimentaux de MSA (Mine Safety Appliances Research Corporation) semblent être en bonne adéquation.

En 1976, (Hebditch et Gliddon 1976) prédisent la distribution des impuretés via un modèle de transfert de matière. Conscients du manque de données sur la cinétique de nucléation de l'oxyde de sodium sur garnissage, ils tentent d'appréhender ce phénomène en notant une discontinuité du débit sodium liée aux pertes de charge, lors d'un abaissement de température du point froid. Ils concluent que cette discontinuité est liée à un changement de sursaturation de l'oxygène. La cinétique de croissance est une loi d'ordre 1 dont le coefficient de transfert est établi suivant la relation de Colburn.

En 1978, (Murase et al. 1978) développent un code spécifique aux pièges à garnissage dans le but d'évaluer les critères de purification tels que l'efficacité et la capacité de piégeage. Ils établissent leur loi de cristallisation d'après les études expérimentales de (McPheeters et Raue 1980) et (Grundy 1976). Leur loi de cristallisation est une loi de transfert de matière, d'ordre 1. Leur coefficient de transfert est fonction du nombre adimensionnel de Sherwood, d'un coefficient de diffusion exprimé sous forme de loi d'Arrhenius et d'un coefficient expérimental issu des études de (Siegel et Epstein 1959). Ils laissent à penser qu'efficacité et capacité sont grandement dépendantes du nombre de Reynolds, de la surface volumique offerte et du diamètre de fil de la laine d'acier.

En 1988, (Latgé et al. 1988) prédisent le comportement des pièges froids par l'intermédiaire du code VISCEN, notamment vis-à-vis du dépôt d'hydrure de sodium sur parois froides. Cependant, la cinétique de cristallisation utilisée est d'ordre unitaire et englobe nucléation et croissance. Quelques disparités expérimentales/simulation sont à noter en ce qui concerne les dépôts en parois.

En 1998, (Kim et al. 1998) établissent un modèle basé sur les équations générales de la physique et appréhendent le phénomène de cristallisation comme un simple transfert de matière régi par une équation générale d'ordre 1. Ils mettent en évidence qu'un coefficient de transfert de



matière plus important, dépendant des conditions de fonctionnement (thermique et hydraulique), améliorerait l'efficacité du piège à garnissage.

En 2008, (Zhao et Ren 2008) développent deux modèles mathématiques afin d'étudier le phénomène de purification au sein du piège froid. Le premier permet une optimisation de la conception de la gaine de refroidissement extérieure alors que le deuxième permet une optimisation de la disposition du garnissage de laine d'acier. Ces optimisations sont basées sur le principe de la commande optimale de Pontryagin. Elles mettent ainsi en évidence que la densité du garnissage devrait être plus importante en partie basse du piège et que la section de la gaine dans laquelle le fluide de refroidissement circule devrait être plus importante en partie haute de la zone de refroidissement. Dans leurs modèles, la masse cristallisée par unité de temps est également établie suivant une loi globale d'ordre 1.

En 2010, (Hemanath 2010) développe le code COCOMO (COmputational Cold trap MOdel) dans le but d'optimiser l'utilisation du garnissage. Les cinétiques de cristallisation adoptées correspondent à un transfert de matière d'ordre 1. Le coefficient de transfert de matière est exprimé suivant les corrélations de Hebditch et Murase (Hebditch et Gliddon 1976), (Murase et al. 1978). Ils basent leurs simulations sur un concept mixte de pièges élaborés par Latgé, un piège entre PIRAMIDE et PSICHOS. Ils démontrent à nouveau l'intérêt de doter le piège d'une zone isotherme en termes d'efficacité de purification.

Plus récemment, en 2012, Shcherbakov propose un modèle de pièges froids basé uniquement sur les équations de transfert sans prise en compte des mécanismes de nucléation et croissance (Kozlov et al. 2012). Aucune distinction n'est faite entre les dépôts d'hydrure et d'oxyde de sodium. La cristallisation des impuretés sur parois est modélisée comme une déformation de la surface frontière du système.

Dernièrement, (Sienicki 2013) décrit un modèle de colmatage du sodium. Son modèle intègre les vitesses de formation des dépôts d'oxyde de sodium sur garnissage, données obtenues à partir d'essais réalisés sur la boucle expérimentale du Laboratoire National d'Argonne, USA. La vitesse de croissance des dépôts est considérée comme un modèle de transfert de matière d'ordre 1. Il démontre que leur modèle, pour un écoulement laminaire, appréhende avec fiabilité la diminution du débit mesuré en raison d'un colmatage de la section de passage du fluide sodium.

Tous les modèles cités précédemment, souffrent d'une imprécision de taille, celle d'assimiler le phénomène de cristallisation à un simple transfert de matière et de négliger les mécanismes de nucléation et croissance. En effet, bien que le phénomène de nucléation soit négligeable en termes de masse créée (nuclei vs. cristaux), il tient un rôle primordial en ce qui concerne la localisation des dépôts sur garnissage ou parois froides et par conséquent sur l'efficacité globale du procédé. Par ailleurs, le couplage des différents phénomènes et ses conséquences sur l'évolution des conditions thermo-hydrauliques au cours de l'accumulation des cristaux déposés, ne sont également pas appréhendés dans ces études.

Pour un piège initialement exempt de cristaux, le phénomène de croissance des impuretés ne peut avoir lieu que sur les nuclei préalablement formés. La cinétique de nucléation fixe l'endroit où se formeront les nuclei et donc les cristaux. Ainsi, en modélisant la localisation de la formation des cristaux d'impuretés au sein du piège, les cinétiques de nucléation impactent fortement son remplissage mais également l'efficacité du piège. Afin de décrire un modèle de cinétique le plus juste possible, il est judicieux de distinguer les cinétiques de nucléation et de croissance dont les dynamiques respectives diffèrent l'une de l'autre.

Dans la littérature des pièges froids, seuls Féron et Latgé distinguent les cinétiques de nucléation et croissance dans le phénomène de cristallisation (Feron 1979) (Latgé 1981). Si Féron se concentre uniquement sur la cristallisation des impuretés sur garnissage, Latgé mettra en évidence le piégeage des impuretés d'hydrure de sodium sur parois froides dans certaines conditions opératoires et de conception de piège. Basé sur une cristallisation sur garnissage, Latgé et Saint Martin proposent des cinétiques de nucléation et de croissance pour chacune des impuretés d'oxyde et d'hydrure de sodium (Latgé et Saint-Martin 1986). A noter que les paramètres des cinétiques de cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides sont considérés identiques à ceux déterminés sur garnissage, seule la surface offerte à la nucléation et à la croissance sera redéfinie.

L'outil développé dans le cadre de ces travaux s'appuie sur les cinétiques de nucléation et de croissance de chacune des impuretés établies par Latgé. La cristallisation de l'oxyde et/ou de l'hydrure de sodium sur garnissage, ainsi que celle de l'hydrure de sodium sur parois froides sont modélisées. Cet outil distingue les cristaux d'oxyde de ceux de l'hydrure de sodium et permet d'implémenter le phénomène de co-cristallisation.

---

### I.3.2 Fonctionnalités de l'outil

---

Cet outil se définit comme :

- **Un modèle intégrant le couplage des phénomènes physico-chimiques**

Ce modèle couple les phénomènes physiques liés à l'hydrodynamique, les transferts de matière et de chaleur, la nucléation et la croissance. Il permet de prédire la répartition des pertes de charge suivant la cristallisation des dépôts et d'établir la redistribution de l'écoulement à travers les différents milieux du piège.

- **Un outil d'aide à la conception**

Cet outil permet d'orienter le dimensionnement et les choix technologiques pour la conception de systèmes de purification à l'échelle industrielle (zone garnie – zone non garnie – zone adiabatique – zone de refroidissement...)

- **Un outil de suivi et d'aide à la conduite**

Cet outil permet de prévoir le comportement du piège aux différents scénarios de pollution (statistiques de réactions eau-sodium) et de suivre l'évolution des critères de performance requis.

- **Un outil d'aide à la stratégie de gestion**

Cet outil permet par ailleurs de programmer les contrôles périodiques de taux de remplissage par des méthodes appropriées puis d'optimiser la gestion des opérations de maintenance.

- **Un outil d'études de sensibilité**

Enfin, ce modèle permet de réaliser des études de sensibilité sur les conditions d'entrée, les paramètres de dimensionnement, les caractéristiques de garnissage ou encore sur les conditions opératoires.



## II. Développement des modèles de cristallisation sur garnissage et sur parois froides

---

Les pièges froids sont des procédés de purification du fluide caloporteur sodium nécessaires au bon fonctionnement des réacteurs à neutrons rapides. Ils permettent de contrôler les teneurs en impuretés, notamment en oxygène et hydrogène. Le piégeage de ces impuretés est basé sur leur cristallisation par refroidissement auxiliaire.

Le suivi de ces systèmes de purification, au cours du fonctionnement du réacteur, est nécessaire dans le but de prévenir une éventuelle intervention de maintenance qui pourrait s'avérer délicate. Ainsi, dans la perspective qu'un piège froid puisse fonctionner un certain nombre d'années, il est essentiel d'appréhender son remplissage en impuretés cristallisées. Pour ce, un projet de développement d'un outil basé modèle pour l'aide à la conception, l'analyse du fonctionnement et la conduite des pièges froids est lancé. Cet outil de simulation servira de support à la compréhension et à l'analyse de l'évolution interne des pièges froids, évolution liée à une cristallisation sur parois froides et/ou sur garnissage.

Sur la base des travaux réalisés par (Latgé 2009), les cinétiques de cristallisation des dépôts distinguent les phases de nucléation et de croissance de chacune des impuretés d'oxygène et d'hydrogène. Les modèles proposés intègrent le couplage des différents phénomènes physiques mis en jeu lors de la purification du sodium, à savoir l'hydrodynamique, le transfert thermique et le transfert de matière. Ce fort couplage entre les trois transferts et la cristallisation de l'oxyde et de l'hydrure de sodium complexifie le modèle mais contribue toutefois à son originalité.

Ce modèle repose sur deux problématiques. Il nécessite d'appréhender d'une part l'évolution de la porosité du système en temps et en espace, cette dernière justifie la distribution de la phase cristalline sur garnissage ou sur parois froides. D'autre part, le modèle nécessite de suivre le front de cristallisation du dépôt formé sur les parois froides. Parmi les méthodes de suivi de surface, la méthode dite à interface diffuse est apparue comme la plus en adéquation avec ce problème de croissance cristalline.

Cet outil de suivi permet non seulement de localiser les impuretés déposées mais également d'évaluer leurs quantités piégées.

## II.1 Les phénomènes physiques mis en jeu dans les systèmes de purification du sodium

Les phénomènes physiques mis en jeu dans un piège froid sont (Figure II-1):

- l'hydrodynamique de l'écoulement du fluide sodium ;
- le transfert thermique lié au refroidissement imposé en paroi ;
- le transfert de matière en oxygène et hydrogène lié à la présence d'impuretés dans l'alimentation;
- la cristallisation qui comprend deux étapes : la nucléation et la croissance.

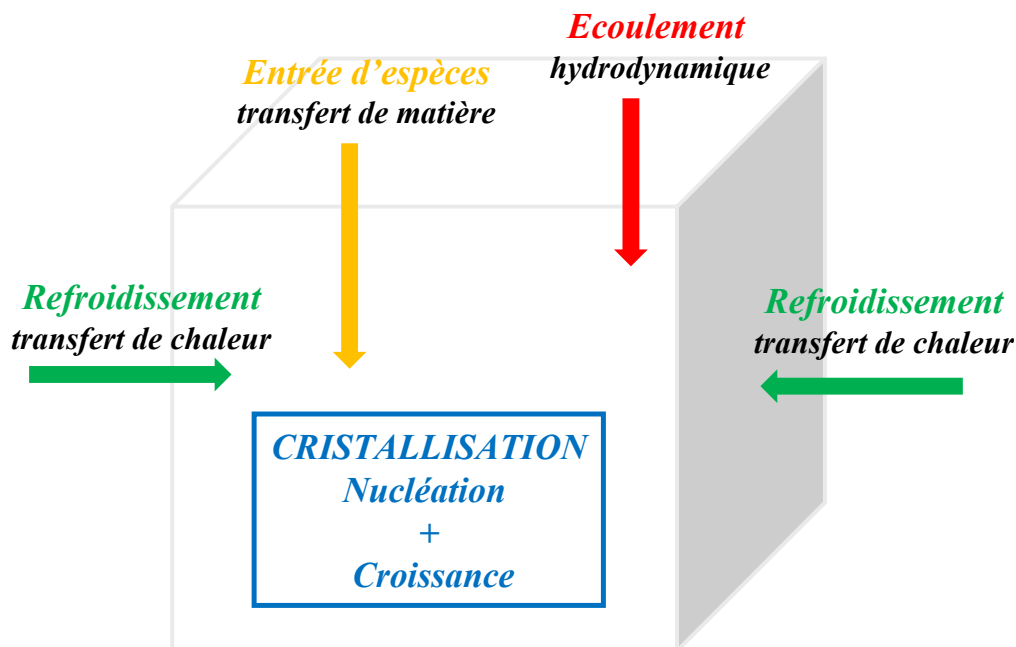


Figure II-1 : Couplage des phénomènes physiques intervenants dans un élément de volume du PF

Chacun de ces phénomènes physiques influe sur les autres et leur couplage détermine le remplissage du piège en impuretés d'hydrure et/ou d'oxyde de sodium. La complexité et la particularité de ces modèles de cristallisation réside dans le fait qu'aucun de ces phénomènes n'est dissociable d'un autre, ni négligeable devant l'autre. En effet, le refroidissement à la paroi permet, selon les conditions locales, le phénomène de cristallisation. Ce dernier provoque, par croissance d'une phase solide poreuse, une évolution de la perte de charge du piège et donc une modification de l'écoulement du fluide.

### II.1.1 Dépôts d'oxyde ou d'hydrure de sodium sur garnissage

Soit un piège froid doté d'un garnissage, initialement exempt de tout cristal, situé dans un volume refroidi. Un dépôt d'oxyde ou d'hydrure de sodium se développe sur les surfaces de ce garnissage situées dans la zone où la température du sodium est comprise entre la température d'apparition des premiers cristaux (également appelée température de bouchage  $T_b$ ) et la température du point froid ( $T_{PF}$ ). Le volume de cette zone et sa capacité à supporter des cristaux dépendent de sa géométrie, de la densité volumique ( $m^2_{\text{acier}}/m^3$  de tampon de garnissage).

Cependant, la totalité du garnissage peut ne pas être entièrement exploitée. Ceci est dû au fait que le volume utile du piège froid (volume dans lequel la température du sodium est inférieure à la température de bouchage, elle-même inférieure à la température de saturation) est défini par le profil thermique du piège. Au fur et à mesure que la cristallisation se produit, la perte de charge au sein du garnissage augmente et redistribue les lignes de courant du fluide sodium. Dans un piège radial, ce phénomène de perte de charge amène le fluide à s'écouler dans la partie haute de la zone garnie, potentiellement sous-saturée. Si les conditions thermiques à la paroi ne sont pas réajustées, le fluide ne se purifie plus, le garnissage est mal utilisé et le piège perd en efficacité et capacité de remplissage (Figure II-2).

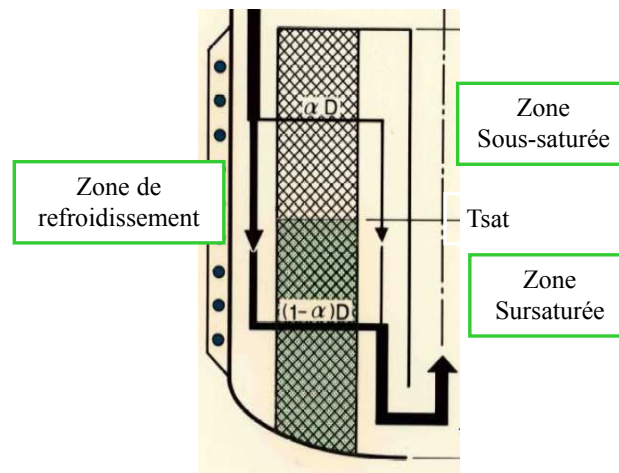


Figure II-2 : Distribution de l'écoulement au sein d'un piège à zones confondues et localisation de la cristallisation des impuretés (zone garnie et zone refroidie)

Ainsi, dans le cas où la zone garnie est sujette à un gradient thermique vertical, la littérature rapporte une capacité de piégeage qui varie entre 20% et 60% suivant les différents concepts de pièges existants. Un retour d'expérience sur le piège froid FERMI a montré que seulement 20% du garnissage avait été utilisé (Yevick 1966), 25% pour le piège froid du réacteur expérimental SEFOR (Gadeken et Plummer 1972) ou encore 35% pour les expériences MSA (Mine Safety Appliances Research Corporation) (Rogers et al. 1967). En France, des examens après découpage de plusieurs pièges froids ont permis de constater une zone d'accumulation des impuretés de seulement 10 à 20% du garnissage (Girard et Jannou 1971).

De plus, dès que la température de saturation devient inférieure à la température du sodium à l'entrée du volume utile, il y a dissolution des cristaux dans la partie haute du volume utile initial. Il y a alors un transfert permanent d'impuretés vers le bas du piège par dissolution puis cristallisation. Au fur et à mesure que la température de saturation se rapproche de celle du point froid, le volume utile diminue. Il y a alors un risque de colmatage de la partie basse du garnissage.

Par ailleurs, la fraction de débit qui traverse le garnissage en zone sous-saturée s'accroît progressivement et ne peut donc pas s'épurer. Le sodium non épuré a alors tendance à devenir sursaturé, après passage dans le garnissage, un colmatage du tube central de remontée en partie basse peut se produire, en fin d'utilisation. Ce colmatage est d'autant plus probable que le sodium traverse une zone de forte turbulence, favorisant la nucléation. Plusieurs pièges froids ont ainsi été colmatés (Latgé et al. 1988), (Rajan 1997).



On peut ainsi noter l'intérêt d'imposer un fonctionnement isotherme à la température la plus froide de la zone de garnissage (Latgé 1984). Le fluide sodium est alors refroidi en amont de cette zone et rentre ainsi dans la zone de garnissage à la température proche de celle du point froid. Le volume utile du garnissage devient total. Un piège doté d'une zone de refroidissement en amont de la zone garnie, elle-même située en zone isotherme à la température du point froid garantit alors un temps de séjour maximum à cette température, permettant ainsi une meilleure cristallisation des impuretés au sein du garnissage. C'est le piège à deux zones (Rodriguez et Latgé 1997) (Latgé 1986), décrit Figure II-3 .

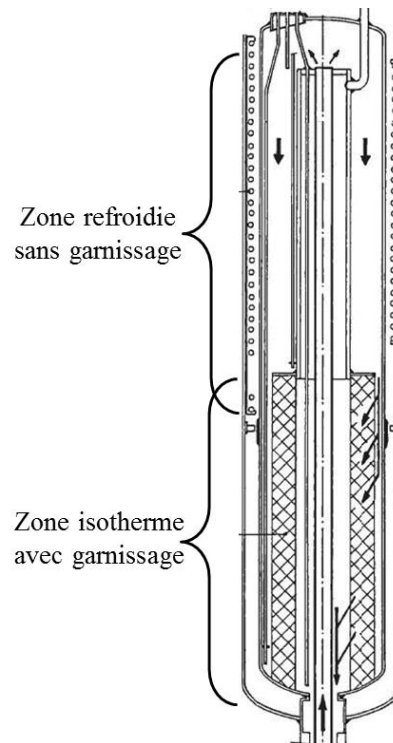


Figure II-3 : Piège à zones distinctes  
(zone refroidie non garnie et zone isotherme à garnissage)

---

### II.1.2 Dépôts d'hydrure de sodium sur paroi

---

Soit un piège froid doté d'une zone refroidie sans garnissage. Un gradient thermique lié au refroidissement par la paroi, conditionne une redistribution plus ou moins importante de l'écoulement du fluide caloporteur sodium. Le fluide plus « froid » serait amené à s'écouler contre la paroi froide du piège, tandis que le fluide plus « chaud » serait amené à recirculer en partie centrale, là où les températures sont plus élevées. Ainsi, le couplage hydrodynamique/transfert de chaleur, dans certaines conditions géométriques et opératoires, pourrait favoriser la cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides.

### II.1.3 Les cinétiques de cristallisation de l'hydrure et de l'oxyde de sodium

Les cinétiques de nucléation et de croissance ont été établies sur la base d'hypothèses résultant d'observations effectuées lors d'essais (Latgé 1981) sur garnissage. Ces études expérimentales ont été réalisées dans un piège à géométrie simple, à savoir une veine cylindrique, et ont conduit à définir les hypothèses suivantes :

- le rayon critique des nuclei est supposé indépendant de la sursaturation et demeure constant. Sa valeur sera prise égale à 1  $\mu\text{m}$  pour chacune des impuretés ;
- la nucléation hétérogène a lieu uniquement sur les surfaces étrangère à sa propre espèce et il n'y a pas de nucléation secondaire ;
- une nucléation sur des cristaux déjà formés par croissance de même espèce est supposée non déterminante (cas d'essais sur garnissage) ;
- il n'y a pas d'interférences entre les phénomènes de croissance de cristaux voisins ;
- pour un niveau donné, où les conditions de température et de sursaturation sont les mêmes, tous les cristaux ont la même taille ;
- les phénomènes de croissance orientée ne sont pas pris en compte (dendrites, croissance en parallèle) ;
- la taille des cristaux est caractérisée par leur diamètre équivalent en assimilant leur surface à celle de cristaux octaédriques ;
- la vitesse du fluide et la concentration en impuretés sont uniformes sur une section droite, du fait d'un écoulement en milieu poreux ;
- les phénomènes de diffusion dus aux gradients de concentration sont négligeables ;
- les termes d'accumulation d'impuretés dans la phase liquide sont négligés ;
- du fait d'un intervalle restreint en température, les variations de masse volumique en fonction de la température sont négligées ;
- le débit est supposé constant.

Étant donné les hypothèses émises pour déterminer les cinétiques de nucléation et croissance par (Latgé 1981), on suppose une évolution homogène de la porosité sur un élément de volume de garnissage, sans prendre en compte l'impact des cristaux les uns sur les autres ou une évolution de type dendritique. En effet, une croissance des cristaux sous forme de dendrites n'a été constatée qu'en présence de très forte sursaturation.

Pour chacune des impuretés, les cinétiques de nucléation et de croissance ont été établies sur des pièges à géométrie simple. Les cinétiques se présentent sous une même forme généralisée (Latgé 2009). Ces vitesses de nucléation et croissance  $\dot{m}^X$  sont données pour une espèce  $i$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{NaH}$ ) en  $[\text{kg}_{\text{Na}_2\text{O}}/\text{s}]$  ou  $[\text{kg}_{\text{NaH}}/\text{s}]$  :

$$\dot{m}_i^X = \frac{1}{\sigma_{M,i}} \left( k o_i^X \exp\left(-\frac{E_i^X}{RT}\right) S_i^X(t) (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^X} \right) \quad (II-1)$$

D'après les expressions des surfaces  $S^X$  offertes à la nucléation et à la croissance explicitées par Latgé et présentées en annexe (A.II.1), les cinétiques s'écrivent, lorsqu'une seule espèce est mise en jeu, sous la forme suivante :

- Pour la nucléation

$$\dot{m}_i^N = \frac{1}{\sigma_{M,i}} \left( k o_i^N \exp\left(-\frac{E_i^N}{RT}\right) \left[ S_0 - \frac{3}{4} \left( \frac{\sigma_{so}}{r_{n,i} \rho_i} \right) K_i(t, T) \right] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^N} \right) \quad (II-2)$$

- Pour la croissance

$$\dot{m}_i^G = \frac{1}{\sigma_{M,i}} \left( k o_i^G \exp\left(-\frac{E_i^G}{RT}\right) \left[ 3 \left( \frac{\sigma_{so}}{r_{n,i} \rho_i} \right) K_i(t, T) \right] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^G} \right) \quad (II-3)$$

Avec  $K_i(t, T)$  la fonction cumulative des masses des nuclei et cristaux formés telle que :

$$K_i(t, T) = m_i^N(t, T)^{1/3} [m_i^G(t, T) + m_i^N(t, T)]^{2/3} \quad (II-4)$$

D'après les équations (II-2) et (II-3), les cinétiques de nucléation et croissance peuvent ainsi se généraliser sous une même expression telle que :

$$\dot{m}_i^X = a_i^X \exp\left(-\frac{E_i^X}{RT}\right) [b_i^X S_0 + c_i^X K_i(t, T)] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^X} \quad (II-5)$$

Les valeurs des paramètres intervenants dans ces cinétiques sont fournies dans le tableau de synthèse des paramètres (Tableau II-4).

**Les cinétiques de nucléation** sont caractérisées par :

- une forte énergie d'activation pour l'hydru de sodium, ce qui reflète une forte sensibilité à la température des impuretés à nucléer, contrairement à l'oxyde de sodium.
- Un ordre deux fois plus élevé pour l'hydru de sodium (ordre 10) par rapport à l'oxyde de sodium (ordre 5).

Ces deux propriétés confèrent à l'hydru de sodium la capacité à nucléer puis croître sur les parois froides. En effet, à l'approche des parois froides, une forte sursaturation est nécessaire à sa nucléation, cette dernière étant favorisée par :

- une forte différence de température entre la paroi du piège et le milieu sodium ;
- une forte diffusivité des ions hydrogène au sein du milieu sodium.

**Les cinétiques de croissance** sont caractérisées par :

- Un ordre 1 pour l'oxyde de sodium et un ordre 2 pour l'hydru de sodium.

Conformément à la littérature (Espitalier 2011), cela signifie que l'étape limitante à la croissance des cristaux d'oxyde correspond à la diffusion des ions oxygène au travers de la couche limite sodium-cristaux d'oxyde, alors que la croissance des cristaux d'hydrure est limitée par l'intégration des ions hydrogène au niveau du réseau cristallin.

Ces résultats montrent que la vitesse de croissance de l'oxyde de sodium, limitée par l'étape de diffusion à travers la couche limite de sodium au contact des cristaux, est influencée par le débit imposé au sein du milieu alors que celle de l'hydrure de sodium l'est probablement moins.

## II.2 Description des modèles de cristallisation des impuretés

---

### II.2.1 Piégeage de l'oxyde et hydrure de sodium sur garnissage : problématique d'évolution de porosité

---

Les impuretés d'oxygène et d'hydrogène peuvent cristalliser sur un garnissage considéré comme un milieu poreux. Dans le cas particulier où la cristallisation intervient, la porosité devient alors une variable dominante du modèle, fonction de la masse piégée en impuretés. Ainsi, les paramètres physiques de transfert de matière et de chaleur dépendant de cette porosité deviennent inévitablement fonction de cette masse cristallisée.

Le phénomène de cristallisation dans un milieu poreux est un problème courant dans la littérature scientifique. On peut notamment citer les études portant sur le gel des interstices du béton, dans les roches magmatiques mais aussi en cryoconservation. Des recherches ont notamment été réalisées sur la cristallisation des sels solubles dans les roches car la pression engendrée par la formation des cristaux provoque alors la détérioration des bâtiments.

(Zuber et Marchand 2000) étudient les phénomènes de gel dans les bétons et prédisent le comportement des bétons hydratés sujets à des températures inférieures à 0°C. Ils proposent un modèle prenant en compte les phénomènes thermodynamiques et les cinétiques de cristallisation. (Benavente et al. 1999) établissent que l'évolution de la porosité d'un milieu poreux, tel que les roches, résulte de deux actions, l'une mécanique avec la pression due à la cristallisation des sels, l'autre chimique avec les réactions qui se produisent au niveau des phases minéral-solution. (Bronfenbrener et Korin 1997) établissent un modèle cinétique de cristallisation de l'eau dans un sol à grains fins et mettent en évidence que cette cristallisation est directement liée à l'humidité du milieu. (Emmanuel et Berkowitz 2007) relient l'évolution de la porosité aux termes de dissolution/précipitation. (Lakhssassi 2009) étudie les phénomènes de cristallisation fractionnée et du transport réactif dans les milieux magmatiques. La simulation de ces phénomènes est de plus en plus utilisée pour décrire de façon rigoureuse les évolutions des concentrations des éléments chimiques dans les roches magmatiques.

Tous démontrent que le seul facteur impactant l'évolution de la porosité d'un milieu est la masse cristallisée des impuretés extérieures sur ce milieu.

### II.2.1.1 Des paramètres physiques fonctions de la porosité du garnissage

L'évolution de la porosité d'un milieu impacte inévitablement les phénomènes physiques intervenant dans les pièges froids, à savoir :

- l'écoulement, avec une augmentation de la perte de charge et donc une diminution de la perméabilité du garnissage ;
- le transfert thermique avec une variation de la conductivité effective du milieu ;
- le transport d'espèces avec une évolution de la diffusion effective.

#### II.2.1.1.1 Les paramètres caractérisant l'écoulement

Deux paramètres caractérisent la distribution de l'écoulement au sein d'un milieu poreux, la perméabilité  $k[m^2]$  et la tortuosité  $\omega[-]$ .

- **Perméabilité du garnissage d'un piège froid**

La perméabilité est un paramètre intrinsèque au matériau poreux. Indépendante du fluide, elle mesure la capacité du matériau à le laisser passer. Darcy (Charpentier 1999) a observé, pour un écoulement unidirectionnel à travers une conduite contenant un lit poreux, que la perte de charge  $\Delta P$  engendrée est proportionnelle à la hauteur du lit  $H$ , à la vitesse moyenne  $v$  et à la viscosité du fluide  $\mu$  suivant la relation (II-16) :

$$\frac{\Delta P}{H} = v \frac{\mu}{k} \quad (II-6)$$

Cette relation est parfaitement vérifiée en régime laminaire. Darcy et Forchheimer établissent, pour un écoulement dont le nombre de Reynolds de pore  $Re_{po}$  est de l'ordre de 5, l'expression de la perte de charge engendrée du milieu poreux (Caltagirone 2005):

$$\frac{\Delta P}{H} = v \left( \frac{\mu}{k} + C_F \rho v \right) \quad (II-7)$$

Cette relation a été largement utilisée afin d'établir la perte de charge engendrée dans les milieux poreux tels les mousses alvéolaires (Figure II-4), similaires aux garnissages de laine d'acier.

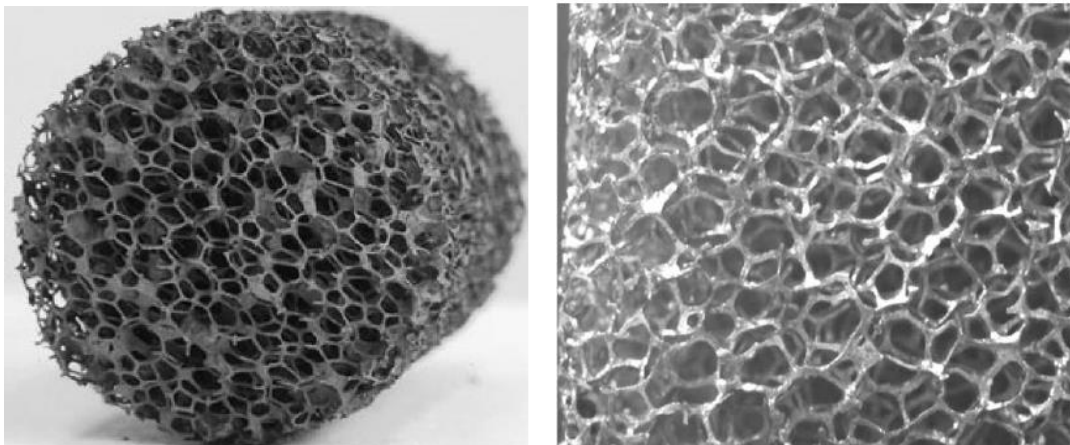


Figure II-4 : Mousse alvéolaire comme milieu poreux

De nombreuses corrélations de perte de charge, fonctions de la surface volumique et du diamètre des pores, ont été proposées. On retrouve entre autres : (Edouard et al. 2008), (Lacroix et al. 2007), (Liu et al. 2006), (Giani et al. 2005), (Moreira et Coury 2004), (Fourie et DuPlessis 2002), (Innocentini et al. 1999).

(Armour et Cannon 1968) établissent la corrélation de perte de charge pour un garnissage de laine d'acier.

$$\frac{dP}{dx} = \frac{e_{tr}}{\phi^2 d_{po} l_{ma}} \left( \frac{8.61}{Re_{po}} + 0,52 \right) \rho v^2 \quad (II-8)$$

$$Re_{po} = \frac{\rho_{Na} v}{\mu_{Na} S v_o^2 d_{po}} \quad (II-9)$$

Cette relation est utilisée par (Murase et al. 1978) pour un écoulement longitudinal et par (Hemanath et al. 2010) pour un écoulement radial à travers un garnissage de piège froid. Ainsi d'après la relation de Darcy-Forchheimer, la perméabilité d'un garnissage de laine d'acier se définit comme :

$$k_{ga} = \frac{\phi^2 l_{ma}}{8,61 S v_o^2 e_{tr}} \quad (II-10)$$

- **Notion de tortuosité**

La tortuosité  $\omega$  est le paramètre qui caractérise la structure du matériau poreux. Elle se définit comme le rapport de la longueur moyenne réelle des lignes de courant du fluide traversant l'échantillon à la longueur de ce dernier. Elle se déduit généralement de la mesure de la diffusivité effective. Dans un modèle de transfert, elle intervient dans la relation de la diffusivité effective. Elle est généralement utile pour un milieu où l'écoulement est fortement perturbé par sa porosité. Dans notre cas d'étude, que ce soit sur garnissage ou parois froides, la porosité des milieux cristallins reste relativement élevée. La tortuosité sera donc supposée égale à 1.

#### II.2.1.1.2 Les paramètres caractérisant le transfert de chaleur

- **La conductivité effective d'un garnissage**

(Edouard et al. 2011) distinguent la conductivité effective statique de la conductivité effective dynamique. Cette dernière est liée à la chaleur dissipée par le fluide en mouvement.

$$\lambda_{eff} = \lambda_{eff}^{stat} + \lambda_{eff}^{dyn} \quad (II-11)$$

➤ **La conductivité effective statique**

L'évolution classique d'une conductivité effective d'un milieu poreux, parfaitement homogène se traduit par une pondération des conductivités de chacune des phases impliquées suivant leur

fraction d'occupation, à savoir la phase cristallisée de l'espèce  $i$ , la phase liquide sodium et la phase solide du tampon knitt:

$$\lambda_{eff,i}^{stat} = \phi \lambda_{Na} + (1 - \phi_o) \lambda_{knitt} + (\phi_o - \phi) \lambda_i \quad (II-12)$$

Cependant, un dépôt direct sur fil d'acier, suivant son épaisseur, peut agir comme un matériau isolant, amenuisant le transfert de chaleur au sein du garnissage. De nombreux thermiciens se sont penchés sur l'expression de la conductivité effective d'un milieu poreux et mieux encore, de garnissage, notamment : (Yang et Nakayama 2010), (Li et Peterson 2006), (Xu et Wirtz 2002), (Hsu et al. 1995), (Chang 1990), (Koh et Fortini 1973), (Rayleigh 1892). Nous nous sommes appuyés sur ces travaux pour établir la relation de la conductivité effective statique engendrée lors de la cristallisation des impuretés sur garnissage.

Dans un piège froid, le garnissage est constitué de couches de laine tissée puis enroulées sur elles-mêmes. On considérera donc par la suite un flux principal dans la direction radiale (Figure II-5).

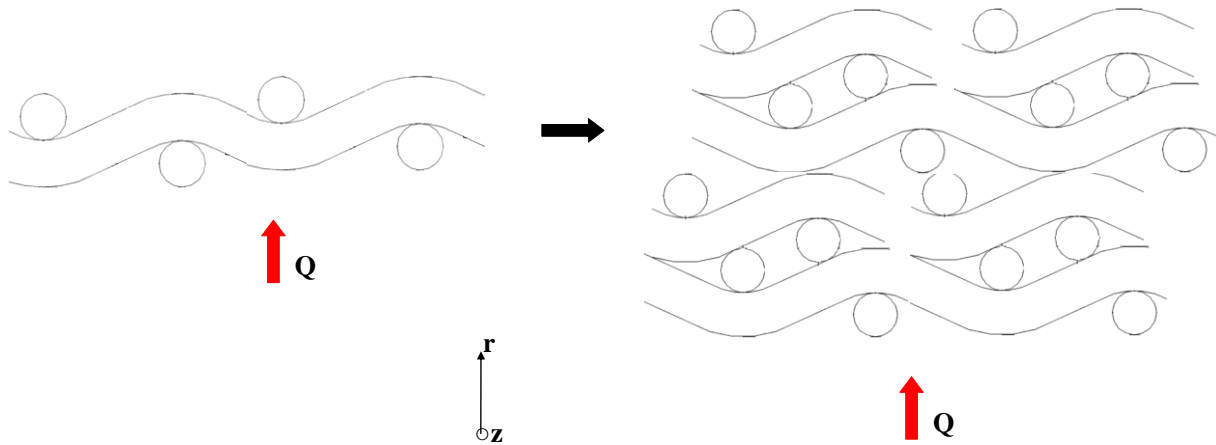


Figure II-5 : Empilement de couches pour un garnissage

Connaissant la conductivité effective pour un treillis ( $\lambda_{eff,tr}$ ), d'après d'après (Li et Peterson 2006) la conductivité effective résultante ( $\lambda_{eff,ga}$ ) de couches empilées (constituant le garnissage) s'exprime comme:

$$\lambda_{eff,ga} = \frac{\lambda_{eff,tr}}{cf} \quad (II-13)$$

Pour un enchevêtrement des fils en quinconce sur lequel se cristallise une espèce  $i$ , la conductivité effective statique d'un garnissage de laine d'acier dans un piège froid, explicitée annexe (A.II.2) s'exprime sous la forme :

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{cf} \left[ (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})^2 \lambda_{Na} + \frac{(\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}{\left( \frac{d_{fi_o}^3}{d_{fi}} + \frac{1 - (\frac{d_{fi_o}}{d_{fi}})^3}{\lambda_{knitt} + \sum_i^{n_{sd}} \alpha_i \lambda_i} \right)} \right] + \frac{2 \hat{n}_{ma} d_{fi} (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})}{\frac{\frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi_o})^2}}{\lambda_{knitt}} + \frac{\frac{\pi}{8} (\sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2} - \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi_o})^2})}{\sum_i^{n_{sd}} \alpha_i \lambda_i} + \frac{1 - \frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}}{\lambda_{Na}}} \quad (II-14)$$

Avec une évolution du diamètre du fil d'acier en fonction de la porosité définie par la relation :

$$d_{fi} = \sqrt{\frac{\sqrt{64(\phi - 1)^2 cf^2 + \pi^2} - \pi}{2\pi \hat{n}_{ma}^2}} \quad (II-15)$$

La Figure II-6 compare la conductivité effective statique, dite classique, d'un milieu poreux homogène et celle issue d'une étude d'un dépôt d'oxyde de sodium sur fil d'acier. Elle démontre la propriété isolante des cristaux d'oxyde par un abaissement plus prononcé sur la conductivité du milieu poreux.

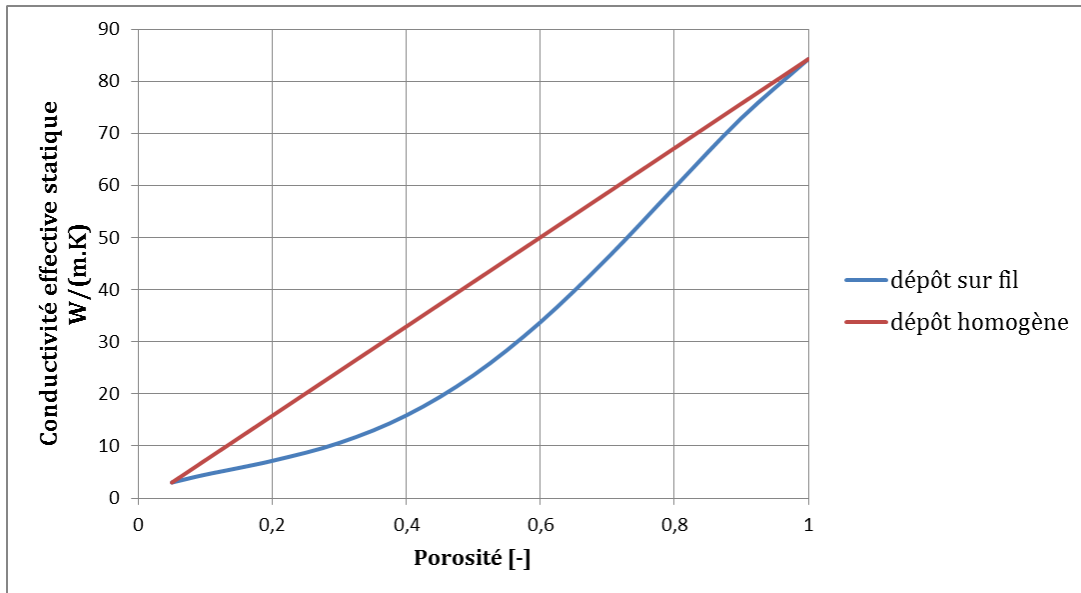


Figure II-6 : Comparaison des conductivités effectives classique d'un milieu poreux et celle d'un garnissage pour  $i=Na_2O$ ,  $1/\hat{n}_{ma}=4mm$ ,  $d_{fi_o}=0,3mm$  et  $cf=1$



### ➤ La conductivité effective dynamique

(Truong-Huu 2011) montre que la conductivité effective dynamique peut être estimée suivant la corrélation suivante :

$$\lambda_{eff}^{dyn} = \lambda_{Na} \frac{RePr}{Pe_{eff}^{dyn}} \quad (II-16)$$

Des corrélations permettent d'estimer le nombre de Peclet effectif d'un milieu poreux (Bauer et Schlünder 1978) (Calmidi et Mahajan 2000). Cependant, la définition de la longueur caractéristique du milieu poreux, du nombre de Reynolds et celle de la conductivité effective définie dans le nombre de Prandtl rend une comparaison directe délicate. Néanmoins, une alternative par comparaison avec un garnissage de mousse alvéolaire peut être réalisée. En effet, (Edouard et al. 2008) a développé le logiciel « SimFoam » permettant d'identifier les propriétés de transport d'un milieu poreux.

Les résultats démontrent que, pour une géométrie fixée, la conductivité thermique effective dynamique est principalement fonction de la vitesse et de la chaleur spécifique du fluide sodium, cette dernière étant quasiment constante sur l'intervalle de température considéré. A titre indicatif, le Tableau II-1 renseigne des ordres de grandeurs de la conductivité effective dynamique au sein d'un garnissage de type mousse alvéolaire.

Tableau II-1 : Evolution de la conductivité effective dynamique en fonction de la vitesse du fluide sodium

$v_{Na}$	1 mm/s	1 cm/s	10 cm/s
$\lambda_{eff}^{dyn}$	0,3 W/(m.K)	3 W/(m.K)	30 W/(m.K)

A titre indicatif, soit un piège de diamètre externe 90 cm et diamètre interne 10 cm dont le débit est imposé à 10 m<sup>3</sup>/h. La vitesse d'écoulement du sodium est de l'ordre de 0,4 cm/s.

D'après la Figure II-6, la conductivité dynamique pourra être considérée négligeable devant la conductivité statique pour une vitesse de fluide inférieure à 1cm/s et une porosité de milieu supérieure à 60%.

$$Pour \begin{cases} v_{Na} < 1 \text{ cm/s} \\ ou \\ v_{Na} > 1 \text{ cm/s et } \phi < 60\% \end{cases} \quad \lambda_{eff} = \lambda_{eff}^{stat} + \lambda_{eff}^{dyn} \approx \lambda_{eff}^{stat} \quad (II-17)$$

### • La capacité thermique effective

En admettant l'équilibre thermique entre les phases solide et liquide, la capacité thermique effective se traduit par une pondération des chaleurs spécifiques de chacune des phases impliquées suivant leur fraction d'occupation, à savoir la phase cristallisée de l'espèce i, la phase liquide sodium et la phase solide du tampon knitt:

$$C_{p\,eff,i} = \phi C_{p\,Na} + (1 - \phi_o) C_{p\,knitt} + (\phi_o - \phi) C_{p,i} \quad (II-18)$$

- **L'enthalpie de changement d'état liquide/solide**

Les propriétés thermiques de l'oxyde de sodium  $Na_2O$  et de l'hydruure de sodium  $NaH$  entant que corps pur sont référencées par le Webook de Chimie (NIST). En admettant l'équilibre thermique local entre les phases solide et liquide, la variation d'enthalpie due à la cristallisation des impuretés sodium sera uniquement fonction du changement d'état à la température considérée. En supposant l'approximation d'Ellingham, la chaleur latente de fusion  $\Delta h_{fu}^o$  de l'espèce  $i$  sera supposée indépendante de la température.

### II.2.1.1.3 Les paramètres caractérisant le transfert d'espèces

Lorsqu'un fluide en écoulement monophasique traverse un milieu poreux, le transfert de matière se produit par convection ainsi que par diffusion (Hassiger et Rosenberg 1968), (Delgado 2007). Son intensité dépend de la structure du milieu poreux, des propriétés de transfert ainsi que des propriétés du fluide (Gunn 1987).

- **Diffusion effective dans un milieu poreux**

Le phénomène de diffusion dans les milieux poreux a fait l'objet de nombreuses recherches. On peut citer notamment (Fahien et Smith 1962), (Roemer et al. 1962), (Gunn 1987), (Wen et Fan 1975). La modélisation de cette diffusion est basée sur la loi de Fick. Cette loi énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration d'une espèce  $i$ . Dans une direction  $x$  considérée, elle s'exprime comme suit :

$$j_{D,i} = -D_{eff,i} \frac{dC_i}{dx} \quad (II-19)$$

Comme référencé par (Villermux 1985), la diffusivité est liée à la porosité  $\phi$  et à la tortuosité  $\omega$  du milieu poreux :

$$D_{eff,i} = \frac{\phi D_i}{\omega} \quad (II-20)$$

- **Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fluide sodium**

(Trouvé et Laplanche 1984) ont établi la diffusivité de l'hydrogène dans le sodium sur un intervalle de température de [469-580°C].

$$D_{H^- / Na} = 2.10^{-5} e^{\left[ \frac{-49,053.10^3}{RT} \right]} (m^2 / s) \quad (II-21)$$

Le coefficient de diffusion varie dans cette gamme de température entre  $6,6.10^{-9} m^2/s$  et  $18,2.10^{-8} m^2/s$ . Une extrapolation de cette corrélation à des températures plus basses de l'ordre de la centaine de degrés comme dans les pièges froids est tout à fait inadéquate. Une expression annexe de ce coefficient de diffusion pour l'espèce hydrogène sera présentée dans la suite de l'étude.

➤ **Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le fluide sodium**

(Siegel et Epstein 1959) rapportent les premières études de la diffusion de l'oxygène dans le fluide sodium. Cependant, de plus récentes études mettent en doute leur travail sujet à de trop grandes incertitudes (Sienicki 2013). Basé sur les études de (Qian et al. 1990), (Meyer et Nachtrieb 1955) établissent la diffusivité de l'oxygène entre 98 et 300°C selon la corrélation suivante :

$$D_{O^{2-}/Na} = 8,4.10^{-8} e^{\left[\frac{-9552}{RT}\right]} (m^2 / s) \quad (II-22)$$

### II.2.1.2 Formulation du problème de cristallisation sur garnissage et hypothèses

Si (Padet 1990) décrit la méthodologie afin d'établir les bilans d'un fluide en écoulement dans un élément de volume, d'autres scientifiques, tels que (Mercredy et Hamilton 1972) et (Poirier et Heinrich 2008), établissent les lois de conservation de masse pour un système binaire solide-liquide. (Bennon et Incropera 1987) présentent la solidification d'un fluide dans une cavité. (Bousquet-Melou et al. 2002), (Ganesan et Poirier 1990) étudient la solidification des dendrites dans une zone boursoufflée. (Zuber et Marchand 2000) étudient l'action du gel dans les interstices du béton. (Kulikov et al. 2006) étudient les effets de la cristallisation sur l'écoulement de fluide. Quant à (Wang et al. 2010), ils étudient le comportement d'un écoulement dans un lit fluidisé. Ces modèles mathématiques ont permis, en adaptant le problème à la cristallisation de l'oxyde ou l'hydruure sur garnissage, d'établir les lois de conservation du modèle de purification.

Plusieurs hypothèses ont été retenues pour établir le système d'équations. Elles permettent principalement d'éviter un alourdissement inutile du modèle tout en conservant une bonne représentation physique du problème. Ces hypothèses sont :

- L'écoulement et le transfert de chaleur sont axisymétriques et bidimensionnels (aucune variation azimutale) ;
- Le fluide est Newtonien et incompressible (vérifié par un nombre de Mach inférieur à 0,3). De ce fait, le champ de pression  $P$  devient un paramètre dynamique découplé de la thermodynamique ;
- Le comportement thermo-hydraulique du fluide est supposé idéal et ses propriétés thermo physiques sont évaluées à la température de la cellule. Cependant, la masse volumique fluide varie linéairement avec la température dans le terme représentant la force de gravitation de l'équation de quantité de mouvement selon l'axe  $z$  du piège froid (approximation de Boussinesq (Rayben 2003)) ;
- Le rayonnement thermique est négligeable avec une émissivité du sodium égale à 0,05 (Takasu et Iguchi 1984);
- La dissipation visqueuse et le travail des forces de pression dans l'équation d'énergie sont négligeables ;
- L'équilibre thermique local est admis entre les phases solide et liquide ;
- Le fluide pénètre dans la section d'entrée du piège froid avec une température uniforme;
- Les cristaux (phase solide) sont supposés rester accrochés au support immobile et n'ont donc pas de vitesse ;

- Initialement, le système fluide est à une température uniforme. Le profil de vitesse de l'écoulement fluide est laminaire (vitesse nulle en parois).
- La zone d'échange thermique avec le fluide de refroidissement extérieur ne sera pas modélisée. Une condition frontière de température correspondant à un profil de température selon l'axe z du fluide sodium en paroi et constant dans le temps sera imposée.

#### II.2.1.2.1 Cinétiques rapportées à un élément de volume

Les cinétiques de nucléation et croissance fournies par (Latgé 2009) sont données en [kg/s]. Dans le modèle développé, les variables sont rapportées à un élément de volume.

A partir de la relation (II-5), est définie la masse des nuclei (X=N) ou des cristaux (X=G) formée par unité de volume et unité de temps de l'espèce i  $\dot{m}_{V,i}^X$ , comme suit :

$$\dot{m}_{V,i}^X = a_i^X \exp\left(-\frac{E_i^X}{RT}\right) S_{V,i}^X(t) (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^X} \quad (II-23)$$

Cette équation fait apparaître la surface volumique offerte à la cristallisation  $S_V$  définie comme :

$$S_{V,i}^X(t) = [b_i^X S_{V,0} + c_i^X K_{V,i}(t,T)] \quad (II-24)$$

avec la fonction cumulative des masses des nuclei et cristaux rapportée à un élément de volume  $K_V$  telle que :

$$K_{V,i}(t,T) = m_{V,i}^N(t,T)^{1/3} (m_{V,i}^G(t,T) + m_{V,i}^N(t,T))^{2/3} \quad (II-25)$$

#### II.2.1.2.2 Conservation de la masse

Soit  $n_{sel}$  le nombre de sels introduits dans le système. La porosité  $\phi$  définit la fraction volumique occupée par la phase liquide (fluide sodium) dans le milieu poreux. Un bilan matière global sur un élément de volume de la phase liquide impose :

$$\frac{\partial \phi \rho_{Na}}{\partial t} + \text{div}(\phi \rho_{Na} \vec{v}) = - \sum_{i=1}^{n_{sel}} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G) \quad (II-26)$$

D'après la valeur du nombre de Mach qui définit le rapport entre la vitesse du sodium sur la célérité du son dans le fluide ( $\text{Mach} \approx 10^{-6} < 0,3$ ), le fluide sodium est supposé incompressible et indilatable. L'équation (II-26) du bilan local de masse sur la phase liquide se simplifie suivant :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi \vec{v}) = - \frac{1}{\rho_{Na}} \sum_{i=1}^{n_{sel}} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G) \quad (II-27)$$

La phase solide est représentée par le garnissage de laine d'acier ainsi que celle constituée des cristaux formés. La phase solide étant statique, le bilan local de masse sur la phase solide est défini par la relation :

$$\frac{\partial(1-\phi)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G}{\rho_i} \right) \quad (II-28)$$

Il vient

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G}{\rho_i} \right) \quad (II-29)$$

Cette dernière équation détermine directement l'évolution de la porosité au sein du système au cours du temps :

$$\phi(t) = \phi_o - \int_{t_o}^t \left[ \sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N(u) + \dot{m}_{V,i}^G(u)}{\rho_i} \right) \right] du = \phi_o - \sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{m_{V,i}^N(t) + m_{V,i}^G(t)}{\rho_i} \right) \quad (II-30)$$

### II.2.1.2.3 Conservation de la quantité de mouvement

Le bilan de quantité de mouvement sur le volume V concerne une grandeur vectorielle ( $\phi \vec{v}$ ). Les sources sont les forces appliquées au système, elles se divisent en deux catégories :

- Les forces de volume représentées par un champ continu  $\vec{q}_V$  sur le volume V :
  - Les forces de pesanteur ;
  - La production de moments liée au changement de phase  $\vec{q}_{Mo}$  supposée nulle (les impuretés cristallisent sur surface et non en milieu homogène)
- Les forces de surface représentées par le tenseur des contraintes surfaciques  $\overline{\overline{\mathfrak{T}}}$  :
  - Les forces de pression ;
  - Les forces de viscosité.

Pour un champ de vitesse continu  $\vec{v}$ , le bilan local de la quantité de mouvement sur la phase liquide s'écrit :

$$\frac{\partial \phi \rho_{Na} \vec{v}}{\partial t} + \overrightarrow{div}(\phi \rho_{Na} \vec{v} \otimes \vec{v}) = \vec{q}_V + \overrightarrow{div}(\phi \overline{\overline{\mathfrak{T}}}) + \vec{q}_{Mo} \quad (II-31)$$

En développant les termes de gauche de l'équation, et en utilisant l'équation de continuité décrite par l'équation (II-26), la conservation de quantité de mouvement sur la phase liquide s'écrit, d'après l'hypothèse de fluide incompressible:

$$\phi \rho_{Na} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\phi \rho_{Na} \vec{v}) \cdot \overline{\overline{grad}} \vec{v} = \vec{q}_V + \overrightarrow{div}(\phi \overline{\overline{\mathfrak{T}}}) + \left[ \sum_{i=1}^{n_{sel}} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G) \right] \vec{v} \quad (II-32)$$

- **Les forces volumiques**

- ***Les termes liés à la pesanteur***

Les forces volumiques introduites dans l'équation de quantité de mouvement correspondent à la force de pesanteur :

$$\vec{q}_V = \phi_{Na} \vec{g} \quad (II-33)$$

Par ailleurs, pour certains écoulements, l'approximation de fluide incompressible, bien qu'elle permette d'augmenter considérablement le pas de temps des simulations numériques, est trop drastique car elle ne permet pas de prendre en compte les variations de masse volumique dues aux variations de température. En effet, en présence de gravité, des inhomogénéités de masse volumique induisent un champ de force d'Archimède qui peut mettre le fluide en mouvement. L'approximation de Boussinesq (Rayben 2003) permet de prendre en compte ces variations de masse volumique. L'hypothèse d'incompressibilité interdit de prendre en compte une loi d'état du champ de pression comme fonction de la masse volumique. Cette loi d'état est alors remplacée par une loi du champ de masse volumique fonction de la température, considérée comme linéaire :

$$\rho_{Na}(T) = \rho_{Na,ref} [1 - \beta_{Na}(T - T_{PF})] \quad (II-34)$$

Le coefficient de dilatation thermique  $\beta_{Na}$  est positif dans la mesure où un refroidissement autour de la température  $T_{PF}$  induit une augmentation de la masse volumique. Ainsi, la densité volumique des forces extérieures induite par le champ de gravité s'exprime finalement par :

$$\vec{q}_V = \phi_{Na} \vec{g} [1 - \beta_{Na}(T - T_{PF})] \quad (II-35)$$

- ***Les termes spécifiques au milieu poreux***

(Caltagirone 2005) présente les termes d'inertie liés à un écoulement dans un milieu poreux, les termes de Brinkman et de Forchheimer.

Le terme de Brinkman caractérise l'écoulement dans un milieu poreux. Contrairement aux milieux continus, le matériau qui constitue le milieu poreux produit une force de trainée sur le fluide, dans laquelle la perméabilité  $k$  du milieu est identifiée. Cette force volumique s'exprime comme :

$$\vec{q}_V = -\frac{\phi}{k_{ga}} \mu_{Na} \vec{v} \quad (II-36)$$

Le terme de Forchheimer traduit les effets inertiels à l'échelle microscopique, notamment lorsque la vitesse au sein du milieu poreux augmente. Cependant, les cinétiques de cristallisation sont relativement lentes et les dépôts formés relativement poreux. Dans ces conditions, le terme de Forchheimer est négligé.

• **Les forces de surface**

D'après l'hypothèse de fluide newtonien, le comportement du fluide est tel que le tenseur des contraintes de surface est une fonction linéaire du tenseur des contraintes de viscosité  $\bar{\tau}$  comme:

$$\bar{\mathfrak{T}} = \left( -P\bar{I} + \bar{\tau} \right) \text{ avec } \bar{I} \text{ le tenseur unité} \quad (II-37)$$

$$\text{et } [\tau_{ij}] = \left[ \mu_{Na} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (II-38)$$

#### II.2.1.2.4 Conservation d'énergie

Le bilan d'énergie dans le volume V concerne à présent la grandeur physique  $\left[ \phi \rho \left( u + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) \right]$  fonction de l'énergie interne u et de l'énergie cinétique. Les sources correspondantes sont constituées par :

- Les sources volumiques :
  - La puissance des forces de volume liée à la pesanteur ;
- Les sources surfaciques :
  - La puissance des forces de surface liée au tenseur des contraintes ;
  - La densité de flux de chaleur qui traverse la surface fermée S du volume considéré (loi de Fourier) ;
  - Le rayonnement  $\phi_r$  absorbé au niveau de S, supposé négligeable.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \phi \rho \left( u + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) \right] + \overrightarrow{\text{div}} \left[ \phi \rho \left( u + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) \cdot \vec{v} \right] = \left( \overrightarrow{q_v} \cdot \vec{v} \right) + \text{div}(\phi \bar{\mathfrak{T}}) \cdot \vec{v} + \overrightarrow{\text{div}}(\phi \lambda \overrightarrow{\text{grad}T}) + \overrightarrow{\text{div}}(\phi_r) \quad (II-39)$$

En supposant l'équilibre thermique au niveau local (Bories et al. 2008) entre les deux phases liquide et solide, le bilan d'énergie correspond à la somme des bilans énergétiques de chacune des phases solide et liquide (Koniorczyk et Gawin 2011). La validité de cette hypothèse reste conditionnée par le rapport des longueurs de la microstructure et celle macroscopique:

$$\sigma_{th} = \left( \frac{l_{micro}}{l_{macro}} \right)^2 \rightarrow 0 \quad (II-40)$$

Dans le cas d'un garnissage de laine, d'après l'Equation (II-41), l'hypothèse d'équilibre thermique local est validée.

$$\sigma_{th} = \left( \frac{d_{fi}}{l_{ma}} \right)^2 = \left( \frac{0,3 \text{ mm}}{4 \text{ mm}} \right)^2 = 5,6 \cdot 10^{-3} \quad (II-41)$$

Une température unique est considérée entre les phases solide et liquide :

$$T = T_{(s)} = T_{(L)} \quad (II-42)$$

Ainsi, suite aux hypothèses simplificatrices admises et d'après le bilan de quantité de mouvement précédemment établi, le bilan local d'énergie issu de l'équation (II-39) sur les deux phases s'écrit pour l'espèce i, comme un bilan unique :

$$(\rho_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_{Na} c_{pNa}) \vec{v} \cdot \overrightarrow{grad}(T) = div(\lambda_{eff} \overrightarrow{grad}T) - \sum_{i=1}^{n_{sed}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G}{M_i} \right) \Delta h_{fu,i}^o(T) \quad (II-43)$$

#### II.2.1.2.5 Conservation des espèces

En plus du sodium, largement majoritaire, deux espèces sont comptabilisées dans un piège froid sous forme dissoute ou cristallisée, l'hydrure et l'oxyde de sodium:



Seuls les bilans sur les espèces d'impuretés en hydrogène et oxygène, dissoutes dans la phase liquide sodium, sont nécessaires au modèle. Les bilans des autres espèces découlent de ces équations.

Soit l'espèce indicée i, son bilan massique exprimé en concentration  $C_i$  sur un élément de volume, donné en (kg/m<sup>3</sup>), s'écrit :

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{grad}(C_i) = div(D_{i,eff} \overrightarrow{grad}C_i) - \sigma_{M,i} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G) \quad (II-45)$$

#### II.2.1.2.6 Co-cristallisation des espèces d'oxygène et d'hydrogène

En cas de co-cristallisation des impuretés d'oxygène et d'hydrogène sur garnissage, des essais ont montré que l'efficacité vis-à-vis d'une impureté peut être améliorée. Cela signifie que la surface offerte à la nucléation d'une impureté est plus importante lorsqu'une autre espèce est mise en jeu.

On suppose que la nucléation d'une impureté i peut se faire sur toute surface étrangère à son espèce, sinon il convient de parler de croissance. En revanche, la croissance d'une impureté i ne se fait que sur sa propre espèce et la masse cumulée pour chacune des impuretés intervenant dans les cinétiques de croissance restent les mêmes. Ainsi seule la surface volumique intervenant dans la cinétique de nucléation d'une espèce « i » est impactée en présence d'une autre espèce « j » telle que :

➤ Une seule espèce « i » mise en jeu :

$$Sv_i^N(t) = [b_i^N(Sv_o) + (c_i^N K_{Vi})] \quad (II-46)$$



➤ Deux espèces « i » et « j » en présence :

$$Sv_i^N(t) = \left[ b_i^N (Sv_o + c_j^G K_{V_j}) + (c_i^N K_{V_i}) \right] \quad (II-47)$$

La comparaison des études de simulation avec des essais de co-cristallisation permettra la validation de cette hypothèse.

#### II.2.1.2.7 Synthèse du modèle de cristallisation sur garnissage

Ce modèle de cristallisation de l'hydruure de sodium et/ou de l'oxyde de sodium sur garnissage se base sur un certain nombre d'hypothèses, notamment :

- Le fluide est Newtonien et incompressible (vérifié par un nombre de Mach inférieur à 0,3). De ce fait, le champ de pression P devient un paramètre dynamique découplé de la thermodynamique ;
- Le comportement thermo-hydraulique du fluide est supposé idéal et ses propriétés thermo physiques sont évaluées à la température de la cellule. Cependant, la densité du fluide varie linéairement avec la température dans le terme représentant la force de gravitation de l'équation de quantité de mouvement selon l'axe z du piège froid (approximation de Boussinesq (Rayben 2003)) ;
- Le rayonnement thermique est négligeable (émissivité du sodium égale à 0,05 (Takasu and Iguchi)) ;
- La dissipation visqueuse et le travail des forces de pression dans l'équation d'énergie sont négligeables ;
- L'équilibre thermique local est admis entre les phases solide/liquide ;
- Les cristaux (phase solide) sont supposés rester accrochés au support immobile et n'ont donc pas de vitesse ;

Ce modèle de cristallisation sur garnissage est synthétisé suivant :

- Les équations indépendantes interprétant les lois de conservations et leurs variables inconnues  $[X]$  correspondantes, dites indépendantes : Tableau II-2
- Les grandeurs  $\{X\}$  mises en jeu (cinétique, propriétés physico-chimiques...) ainsi que leur modèle de calcul ou corrélation empirique : Tableau II-3
- Les paramètres  $\langle X \rangle$  mis en jeu ainsi que leur expression ou valeur comme donnée d'entrée : Tableau II-4

Soit  $n_{sel}$  le nombre de sels implémentés dans le modèle. L'indice « i » réfère à l'espèce cristallisée ou à sa forme ionique lorsque la variable, grandeur ou paramètre fait référence à l'espèce dissoute correspondante. Pour ce cas de cristallisation sur garnissage,  $n_{sel} \leq 2$  et  $i=[1 ; 2]$  avec :

- « 1 » = (NaH ou  $H^-$ )
- « 2 » = ( $Na_2O$  ou  $O^{2-}$ )

Chapitre II : Développement des modèles de cristallisation sur garnissage et sur parois froides

Tableau II-2 : Equations et variables indépendantes du modèle de cristallisation sur garnissage

VARIABLE DOMINANTE	EQUATIONS INDEPENDANTES	Nombre	Variables, Grandeurs et Paramètres ASSOCIEES
<b>Equation de continuité</b>			
PRESSION $P$	En phase liquide : $\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi \vec{v}) = -\frac{1}{\rho_{Na}} \sum_{i=1}^{n_{sel}} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G)$	1	$[\phi]$ $\{\dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G, \rho_{Na}\}$
POROSITE $\phi$	En phase solide : $\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G}{\rho_i} \right)$	1	$\{\dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G\} - \langle \rho_i \rangle$
<b>Equation de quantité de mouvement</b>			
VITESSE $v \begin{pmatrix} v_r \\ v_z \end{pmatrix}$	En phase liquide : $\phi \rho_{Na} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\phi \rho_{Na} \vec{v}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \vec{v} = \overrightarrow{q_V} + \text{div}(\phi \overrightarrow{\mathfrak{T}}) + \left[ \sum_{i=1}^{n_{sel}} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G) \right] \vec{v}$	1	$[\phi]$ $\{q_V, \overrightarrow{\mathfrak{T}}, \dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G, \rho_{Na}\}$
<b>Equation d'énergie : <u>équilibre local</u></b>			
TEMPERATURE $T$	$(\rho c_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_{Na} c_{pNa}) \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) = \text{div}(\lambda_{eff} \overrightarrow{\text{grad}} T) - \sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G}{M_i} \right) \Delta h_{fu,i}^o(T)$	1	$[v_r, v_z]$ $\{(\rho c_p)_{eff}, \lambda_{eff}, \dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G, \rho_{Na}, c_{pNa}\} - \langle \Delta h_{fu,i}^o \rangle$
<b>Equation des espèces <u>dissoutes</u></b>			
CONCENTRATION $C_i$	$\frac{\partial (\phi C_i)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C_i) = \text{div}(D_{i,eff} \overrightarrow{\text{grad}} C_i) - \sigma_{M,i} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G)$	$i = [1 - n_{sel}]$	$[\phi]$ $\{D_{i,eff}, \dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G\} - \langle \sigma_{M,i} \rangle$
4+n <sub>sel</sub>	<b>TOTAL</b> $[v_r, v_z] = m/s ; [P] = kg/(m.s^2) ; [\phi] = 1 ; [T] = K ; [C_i] = kg_i / m^3$	4+n <sub>sel</sub>	

Tableau II-3 : Grandeurs mises en jeu et leur modèle de calcul dans le modèle de cristallisation sur garnissage

Grandeur calculée	Modèle de calcul	Unité	Grandeurs, Variables et Paramètres ASSOCIEES
<b>Termes des cinétiques liés à une espèce « i »</b>			
$\dot{m}_{V,i}^N$	Masse de nuclei créée par unité de temps et unité de volume : $\frac{\partial m_{V,i}^N}{\partial t} = \left( a_i^N \exp\left(-\frac{E_i^N}{RT}\right) [b_i^N S_{V_o} + c_i^N K_{V,i}] \Delta C_i^{n_i^N} \right) \text{ pour } (C_i > C_{sat,i} \text{ et } [b_i^N S_{V_o} + c_i^N K_{V,i}] > 0)$	kg/(m <sup>3</sup> .s)	$\{K_{V,i}, \Delta C_i, C_{sat,i}\}$ $[C_i, T] - \langle a_i^N, b_i^N, c_i^N, E_i^N, n_i^N, S_{V_o}, R \rangle$
$\dot{m}_{V,i}^G$	Masse de cristaux créée par unité de temps et unité de volume : $\frac{\partial m_{V,i}^G}{\partial t} = \left( a_i^G \exp\left(-\frac{E_i^G}{RT}\right) [b_i^G S_{V_o} + c_i^G K_{V,i}] \Delta C_i^{n_i^G} \right) \text{ pour } (C_i > C_{sat,i})$	kg/(m <sup>3</sup> .s)	$\{K_{V,i}, \Delta C_i, C_{sat,i}\}$ $[C_i, T] - \langle a_i^G, b_i^G, c_i^G, E_i^G, n_i^G, S_{V_o}, R \rangle$
$\Delta C_i$	Sursaturation : $\left[ \frac{C_i}{10^{-6} \rho_{Na}} \right] - C_{sat,i}$	ppm	$\{\rho_{Na}, C_{sat,i}\}$ $[C_i]$
$C_{sat,i}$	Concentration à la saturation : $10^{\left[ a_{sat,i} - \frac{b_{sat,i}}{T} \right]}$	ppm	$[T] - \langle a_{sat,i}, b_{sat,i} \rangle$
$K_{V,i}$	Masse cumulée par unité de volume : $(m_{V,i}^N)^{1/3} \cdot (m_{V,i}^N + m_{V,i}^G)^{2/3}$	kg / m <sup>3</sup>	$\{m_{V,i}^N, m_{V,i}^G\}$
$m_{V,i}^N$	Masse totale de nuclei par unité de volume : $\int_0^t \dot{m}_{V,i}^N(u) du$	kg / m <sup>3</sup>	$\{\dot{m}_{V,i}^N\}$
$m_{V,i}^G$	Masse totale de cristaux par unité de volume : $\int_0^t \dot{m}_{V,i}^G(u) du$	kg / m <sup>3</sup>	$\{\dot{m}_{V,i}^G\}$

Grandeur calculée	Modèle de calcul	Unité	Grandeurs, Variables et Paramètres ASSOCIEES
<b>Termes des Equations Indépendantes</b>			
$q_v$	Sources volumiques : $\phi \rho_{Na} \vec{g} [1 - \beta_{Na} (T - T_{PF})] - \left[ \phi \frac{\mu_{Na}}{k_{ga}} \vec{v} \right]$	kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>2</sup> )	$\{\rho_{Na}, \mu_{Na}, k_{ga}\}$ $[\phi, T, v_r, v_z] - \langle g, \beta_{Na}, T_{PF} \rangle$
$\bar{\mathfrak{S}}$	Tenseur des contraintes surfaciques : $\left( -P \bar{I} + \bar{\tau} \right)$ avec $\bar{I}$ le tenseur unité	kg/(m.s <sup>2</sup> )	$\left\{ \bar{\tau} \right\}$ $[P]$
$\bar{\tau}$	Tenseur des contraintes de viscosité : $[\tau_{ij}] = \left[ \mu_{Na} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \right]$ avec x coordonnée spatiale	kg/(m.s <sup>2</sup> )	$\{\mu_{Na}\}$ $[v_r, v_z]$
$(\rho_p)_{eff}$	$\phi(\rho_p)_{Na} + \sum_{i=1}^{n_{sel}} \alpha_i (\rho_p)_i + \alpha_{knitt} (\rho_p)_{knitt}$	J/(m <sup>3</sup> .K)	$\{\rho_{Na}, c_{pNa}, \alpha_i\}$ $[\phi] - \langle \alpha_{knitt}, \rho_{knitt}, c_{pknitt} \rangle$
$\alpha_i$	Fraction d'occupation de l'espèce cristallisée « i » : $\frac{1}{\rho_i} \int_0^t (\dot{m}_{V,i}^N(u) + \dot{m}_{V,i}^G(u)) du$	-	$\{\dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G\}$ $\langle \rho_i \rangle$
$\lambda_{eff}$	Conductivité thermique effective : voir formule ci-dessous	W/(m.K)	$\{\lambda_{Na}, d_{fi}\}$ $\langle cf, M, d_{fio}, \lambda_i, \lambda_{knitt} \rangle$
$D_{i,eff}$	Coefficient de diffusion effectif : $\frac{\phi D_i}{\omega}$	m <sup>2</sup> /s	$\{D_i\}$ $[\phi] - \langle \omega \rangle$

$k_{ga}$	Perméabilité du garnissage : $\frac{1}{8,61} \left( \frac{\phi^2 l_{ma}}{Sv_o^2 e_{tr}} \right)$	m <sup>2</sup>	$\{e_{tr}\}$ $[\phi] - \langle Sv_o, l_m \rangle$
$d_{fi}$	Diamètre du fil de garnissage : $\sqrt{\frac{\sqrt{64(\phi(t)-1)^2 cf^2 + \pi^2} - \pi}{2\pi \hat{n}_{ma}^2}}$	m	$[\phi] - \langle cf, \hat{n}_{ma} \rangle$
$e_{tr}$	Epaisseur du treillis : $2.d_{fi}$	m	$\{d_{fi}\}$

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{cf} \left[ (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})^2 \lambda_{Na} + \frac{(\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}{\left( \frac{d_{fi_o}}{d_{fi}} \right)^3 - 1 - \left( \frac{d_{fi_o}}{d_{fi}} \right)^3} + \frac{\frac{2\hat{n}_{ma} d_{fi} (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})}{\frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi_o})^2} + \frac{\pi}{8} (\sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2} - \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi_o})^2}) - 1 - \frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}}}{\lambda_{knitt} + \frac{\sum_i^{n_{sel}} \alpha_i \lambda_i}{\lambda_{Na}}} \right]$$

<i>Grandeur calculée</i>	<i>Modèle de calcul</i>	<i>Unité</i>	<i>Grandeurs, Variables et Paramètres ASSOCIEES</i>
<b>Propriétés physico-chimiques</b>			
$\rho_{Na}$	Masse volumique du sodium : $1037,1 - 0,268T$	$kg / m^3$	$[T]$
$\mu_{Na}$	Viscosité du sodium : $\left[ 0,089 e^{\left( \frac{770}{T-273,15} \right)} \right] * 10^{-3}$	$kg/(m.s)$	$[T]$
$c_{p Na}$	Capacité calorifique massique du sodium : $\left[ 1,436 - 5,8.10^{-4}(T - 273,15) + 4,6.10^{-7}T^2 \right] * 10^{-3}$	$J/(kg.K)$	$[T]$
$\lambda_{Na}$	Conductivité thermique du sodium : $\left[ 0,918 - 0,0005 T \right] * 10^{-2}$	$W/(m.K)$	$[T]$
$D_{O^{2-}}$	Coefficient de diffusion : $8,4.10^{-8} e^{\left[ \frac{-9552}{RT} \right]}$ pour T(°C)=[98-300]	$m^2/s$	$[T] - \langle R \rangle$
$D_{H^{-}}$	Coefficient de diffusion : $2.10^{-5} e^{\left[ \frac{-49,053.10^3}{RT} \right]}$ pour T(°C)=[470 -580] Sera estimé à $3.10^{-8}$ suivant le modèle de cristallisation sur parois	$m^2/s$	$[T] - \langle R \rangle$
12+10 n <sub>sel</sub>	<b>TOTAL</b>		

## Chapitre II : Développement des modèles de cristallisation sur garnissage et sur parois froides

*Tableau II-4 : Paramètres mis en jeu dans le modèle de cristallisation sur garnissage*

<b>PARAMETRE CALCULE</b>	<b>EXPRESSIONS – VALEURS - DONNEES</b>	<b>Unité</b>	<b>PARAMETRES ASSOCIES</b>
<b>Garnissage : « tampon knitt » (acier)</b>			
<b>Propriétés physiques</b>			
$c_{p\ knitt}$	Capacité thermique massique : 460	J/(kg.K)	
$\lambda_{knitt}$	Conductivité thermique : 30	W/(m.K)	
$\rho_{knitt}$	Masse volumique : 7800	kg/m <sup>3</sup>	
<b>Propriétés géométriques</b>			
$Sv_o$	Surface volumique initiale: <i>donnée d'entrée</i>	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	
$l_{ma}$	Longueur d'une maille : <i>donnée d'entrée</i>	m	
$d_{fio}$	Diamètre initial du fil : <i>donnée d'entrée</i>	m	
$cf$	Facteur de compression : 1	-	
$\alpha_{knitt}$	Fraction d'occupation du garnissage : $[1 - \phi_o]$		
$\hat{n}_{ma}$	Nombre de maille par unité de longueur : <i>donnée d'entrée</i>	1/m	
$\phi_o$	Porosité initiale du garnissage : $\left[ 1 - \frac{\pi}{4} \frac{Md_{fio} \sqrt{1 + (Md_{fio})^2}}{cf} \right] \text{ ou } \left[ 1 - \frac{Sv_o \cdot d_{fio}}{4} \right]$	-	$\langle M, d_{fio}, cf \rangle$ ou $\langle Sv_o, d_{fio} \rangle$
$\omega$	Tortuosité : 1	-	

<b>PARAMETRE CALCULE</b>	<b>EXPRESSIONS – VALEURS - DONNEES</b>	<b>Unité</b>	<b>PARAMETRES ASSOCIES</b>
<b>Sodium Na</b>			
<b>Propriétés physiques</b>			
$\beta_{Na}$	Coefficient de dilatation du sodium : $2,418.10^{-4}$	1/K	

<b>Générales</b>			
g	Accélération de la pesanteur : 9,81	m/s <sup>2</sup>	
R	Constante des gaz parfait : 8,314	J/(mol.K)	
T <sub>PF</sub>	Température du point froid : <i>donnée d'entrée</i>	K	

<b>Cristaux</b>			
$\sigma_{so}$	Rapport des surfaces sphère/octaèdre : 1,182	-	
$\gamma$	Rapport de surface du cristal qui peut grossir : 7/8	-	



PARAMETRE CALCULE	EXPRESSIONS – VALEURS - DONNEES	Unité	PARAMETRES ASSOCIES
<b>Oxyde de Sodium <math>Na_2O</math></b>			
<b>Propriétés physiques</b>			
$\rho_{Na_2O}$	Masse volumique : 2270	kg/m <sup>3</sup>	
$c_{p\ Na_2O}$	Capacité thermique massique : 1206	J/(kg.K)	
$\lambda_{Na_2O}$	Conductivité thermique : 1,09	W/(m.K)	
$M_{Na_2O}$	Masse molaire : 0,062	kg/mol	
$\Delta h_{fu,Na_2O}^o$	Chaleur latente de fusion : 45,14.10 <sup>3</sup> avec Na <sub>2</sub> O corps pur	J/mol	
$\sigma_{M,Na_2O}$	Rapport des masses oxygène/oxyde de sodium : 0,258	kg <sub>O<sup>2-</sup></sub> / kg <sub>Na<sub>2</sub>O</sub>	
<b>Termes liés aux cinétiques</b>			
$a_{Na_2O}^N$	Constante de vitesse pour la nucléation : $\frac{ko_{Na_2O}^N}{\sigma_{M,Na_2O}}$	kg <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /(ppm <sup>n<sup>N</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	$\langle ko_{Na_2O}^N, \sigma_{M,Na_2O} \rangle$
$ko_{Na_2O}^N$	Constante de vitesse de nucléation : <a href="#">donnée confidentielle</a>	kg <sub>O<sup>2-</sup></sub> /(ppm <sup>n<sup>N</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	
$a_{Na_2O}^G$	Constante de vitesse généralisée pour la nucléation : $\frac{ko_{Na_2O}^G}{\sigma_{M,Na_2O}}$	kg <sub>Na<sub>2</sub>O</sub> /(ppm <sup>n<sup>G</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	$\langle ko_{Na_2O}^G, \sigma_{M,Na_2O} \rangle$
$ko_{Na_2O}^G$	Constante de vitesse de croissance : <a href="#">donnée confidentielle</a>	kg <sub>O<sup>2-</sup></sub> /(ppm <sup>n<sup>G</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	
$b_{Na_2O}^N$	Valeur booléenne de surface : 1	-	
$b_{Na_2O}^G$	Valeur booléenne de surface : 0	-	

## Chapitre II : Développement des modèles de cristallisation sur garnissage et sur parois froides

$c_{Na_2O}^N$	Surface recouverte (négative) par unité de masse pour la nucléation : $-\frac{3}{4} \left[ \frac{\sigma_{SO}}{r_{n,Na_2O} \rho_{Na_2O}} \right] = -390$	$m^2 / kg_{Na_2O}$	$\langle \sigma_{M,Na_2O}, \sigma_{SO}, r_{n,Na_2O}, \rho_{Na_2O} \rangle$
$c_{Na_2O}^G$	Surface offerte à la croissance par unité de masse : $3 \left[ \frac{\sigma_{SO} \gamma}{r_{n,Na_2O} \rho_{Na_2O}} \right] = 1367$	$m^2 / kg_{Na_2O}$	$\langle \sigma_{M,Na_2O}, \sigma_{SO}, \gamma, r_{n,Na_2O}, \rho_{Na_2O} \rangle$
$r_{n,Na_2O}$	Rayon critique du nuclei d'oxyde de sodium : $1.10^{-6}$ <i>(hypothèse imposée)</i>	m	
$E_{Na_2O}^N$	Energie d'activation de nucléation : $-60.10^3$	J/mol	
$E_{Na_2O}^G$	Energie d'activation de croissance : $-45.10^3$	J/mol	
$n_{Na_2O}^N$	Ordre de nucléation : 5	-	
$n_{Na_2O}^G$	Ordre de croissance : 1	-	
$a_{sat,Na_2O}$	Ordonnée à l'origine de la corrélation de Noden : 6,250	-	
$b_{sat,Na_2O}$	Coefficient directeur de la corrélation de Noden : 2444,5	K	

PARAMETRE CALCULE	EXPRESSIONS – VALEURS - DONNEES	Unité	PARAMETRES ASSOCIES
<b>Hydruure de Sodium NaH</b>			
<b>Propriétés physiques</b>			
$\rho_{NaH}$	Masse volumique : 1360	kg/m <sup>3</sup>	
$c_{p,NaH}$	Capacité thermique massique : 1875	J/(kg.K)	
$\lambda_{NaH}$	Conductivité thermique : <i>non trouvée (prise égale à <math>\lambda_{Na_2O}=1,09</math>)</i>	W/(m.K)	
$M_{NaH}$	Masse molaire : 0,024	kg/mol	
$\Delta h_{fu,NaH}^o$	Chaleur latente de fusion : 56,44.10 <sup>3</sup> avec NaH corps pur	J/mol	
$\sigma_{M,NaH}$	Rapport des masses hydrogène/hydruure de sodium : 0,0417	kg <sub>H<sup>-</sup></sub> / kg <sub>NaH</sub>	
<b>Termes liés aux cinétiques</b>			
$a_{NaH}^N$	Constante de vitesse pour la nucléation : $\frac{ko_{NaH}^N}{\sigma_{M,NaH}}$	kg <sub>NaH</sub> /(ppm <sup>n<sup>N</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	$\langle ko_{NaH}^N, \sigma_{M,NaH} \rangle$
$ko_{NaH}^N$	Constante de vitesse de nucléation : <i>donnée confidentielle</i>	kg <sub>H<sup>-</sup></sub> /(ppm <sup>n<sup>N</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	
$a_{NaH}^G$	Constante de vitesse généralisée pour la nucléation : $\frac{ko_{NaH}^G}{\sigma_{M,NaH}}$	kg <sub>NaH</sub> /(ppm <sup>n<sup>G</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	$\langle ko_{NaH}^G, \sigma_{M,NaH} \rangle$
$ko_{NaH}^G$	Constante de vitesse de croissance : <i>donnée confidentielle</i>	kg <sub>H<sup>-</sup></sub> /(ppm <sup>n<sup>G</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	
$b_{NaH}^N$	Valeur booléenne de surface : 1	-	
$b_{NaH}^G$	Valeur booléenne de surface : 0	-	
$c_{NaH}^N$	Surface recouverte (négative) par unité de masse pour la nucléation :	m <sup>2</sup> / kg <sub>NaH</sub>	$\langle \sigma_{M,NaH}, \sigma_{SO}, r_{n,NaH}, \rho_{NaH} \rangle$

Chapitre II : Développement des modèles de cristallisation sur garnissage et sur parois froides

	$-\frac{3}{4} \left[ \frac{\sigma_{so}}{r_{n,NaH} \rho_{NaH}} \right] = -652$		
$C_{NaH}^G$	Surface offerte à la croissance par unité de masse : $3 \left[ \frac{\sigma_{so} \gamma}{r_{n,NaH} \rho_{NaH}} \right] = 2281$	$m^2 / kg_{NaH}$	$\langle \sigma_{M,NaH}, \sigma_{so}, \gamma, r_{n,NaH}, \rho_{NaH} \rangle$
$r_{n,NaH}$	Rayon critique du nuclei d'hydrure de sodium : $1.10^{-6}$ ( <i>hypothèse imposée</i> )	m	
$E_{NaH}^N$	Energie d'activation de nucléation : $-450.10^3$	J/mol	
$E_{NaH}^G$	Energie d'activation de croissance : $-43,6.10^3$	J/mol	
$n_{NaH}^N$	Ordre de nucléation : 10	-	
$n_{NaH}^G$	Ordre de croissance : 2	-	
$a_{sat,NaH}$	Ordonnée à l'origine de la corrélation de Wittingham : 6,467	-	
$b_{sat,NaH}$	Coefficient directeur de la corrélation de Wittingham : 3023	K	
17+ 21 n <sub>sel</sub>	<b>TOTAL</b>		

## II.2.2 Piégeage de l'hydrure sur parois froides : problématique d'évolution de surface

Alors que les pièges à zones distinctes (Figure II-3) ont été conçus à l'origine pour améliorer la capacité de piégeage des impuretés sur garnissage, il s'avère que la présence d'une zone sans laine d'acier favorise la cristallisation de l'hydrure de sodium sur ses parois froides. Des essais expérimentaux ont montré des épaisseurs de dépôts d'hydrure de sodium sur parois pouvant aller jusqu'à une dizaine de centimètres.

Le phénomène d'interaction fluide sodium/dépôt mis en jeu sur les parois froides du piège fait partie de la vaste classe des problèmes multi-physiques. Les deux matériaux en présence n'obéissent pas aux mêmes lois de comportement, mais ils interagissent dans un système fortement couplé. L'écoulement du fluide autour du dépôt cristallin est conditionné par la progression de cette structure solide, et réciproquement, la formation du dépôt en surface est influencée par l'apport en impuretés via le fluide. Il est par ailleurs essentiel de simuler l'évolution de cette interface car un dépôt trop important en paroi pourrait boucher le passage du fluide entre la zone à écoulement libre et la zone à garnissage (Figure II-7).

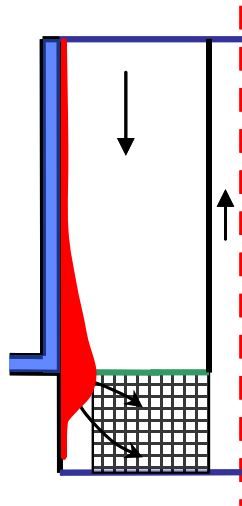


Figure II-7 : Rétrécissement de la section de passage entre zone libre et zone garnie

### II.2.2.1 Représentation de l'interface sodium liquide/dépôt comme une interface diffuse

L'évolution de l'épaisseur du dépôt d'hydrure de sodium peut être perçue comme une déformation de frontière solide/liquide. Suivre l'évolution de ce dépôt formé consiste à suivre le déplacement de son interface au cours du temps. La problématique de déformation ou d'évolution de surface a fait l'objet de nombreuses études dans des domaines variés. On retrouve notamment l'étude du laminage des poutres (Philippe 2009), de la croissance radiale des conifères (Forest et Demongeot 2006), de la fonte des glaciers (Aschwanden 1977), du dévalement de pente d'une avalanche (Bovet et al. 2007), de la croissance de dendrites (Zhu et Stefanescu 2007). Plus distrayant sans doute, (Li et al. 2005) étudient le problème d'évolution de frontière avec comme application le va et vient des insectes à la surface de l'eau.

Parmi les méthodes numériques développées pour gérer l'interaction fluide/structure, une approche lagrangienne est envisageable et donne de bons résultats pour certains problèmes multiphasiques. Cependant, lorsque l'écoulement devient complexe, la déformation induite du maillage impose un remaillage du domaine complet en respectant les interfaces (Stocker 1999). Dans un écoulement réaliste, ce remaillage intervient dans des temps très courts. Une formulation eulérienne est donc mieux adaptée à la simulation d'un écoulement fluide (Dvorkin et Petöcz 1993), (Dixit et Dixit 1995).

En revanche, dans le cadre de l'interaction fluide/structure, une formulation purement eulérienne ne permet pas de suivre exactement les phénomènes à l'interface fluide/solide et pose la question de la loi de comportement à imposer dans les cellules coupées par cette interface. L'approche ALE (Arbitrairement Lagrangienne Eulérienne) est construite pour éviter ces inconvénients : l'écoulement fluide est calculé sur un domaine qui est déformé de façon à suivre le mouvement de l'interface (Donea et al. 1977), (Donea et al. 1982). Cette méthode dite à discrétisation spatiale mobile présente néanmoins un principal inconvénient. Cette nécessité du remaillage présente un coût qui devient très rapidement une part importante du temps de calcul global. C'est pour cette raison qu'ont été développées les méthodes de modélisation à discrétisation spatiale fixe dans lesquelles le maillage du domaine du fluide reste fixe au cours du temps. Elles consistent à tracer l'évolution de l'interface fluide/structure, cette dernière étant perçue, du point de vue du fluide, comme une discontinuité de contact. Ce sont les modèles diphasiques à interface ponctuelle pour lesquels l'interface entre deux phases est supposée d'épaisseur nulle.

La méthode de suivi d'interface la plus récente est la méthode de type Level-set, développée par (Osher et Sethian 1988). Son principe est de définir une fonction interface  $\Psi(r,z,t)$  dans le domaine de calcul dont la courbe de niveau zéro ( $\Psi = 0$ ) est l'interface que l'on cherche à décrire. Pour ( $\Psi < 0$ ), le domaine décrit est celui du fluide. Pour ( $\Psi > 0$ ), le domaine décrit correspond à celui du dépôt.

Cette approche peut engendrer une discontinuité des variables au voisinage de l'interface. Pour pallier à cet inconvénient majeur pour une résolution numérique, et afin de rendre continues et dérivables les distributions de Dirac qui apparaissent dans ces modèles, une loi de distribution est introduite. Cette approche connue sous le nom de compression-diffusion permet d'obtenir une solution stable en définissant une certaine épaisseur du domaine de transition numérique à l'interface de contact fluide/structure (Figure II-8 et Figure II-9).

L'interface est dite diffuse, car représentée avec une certaine épaisseur dans laquelle le changement de phase se fait de manière graduelle.

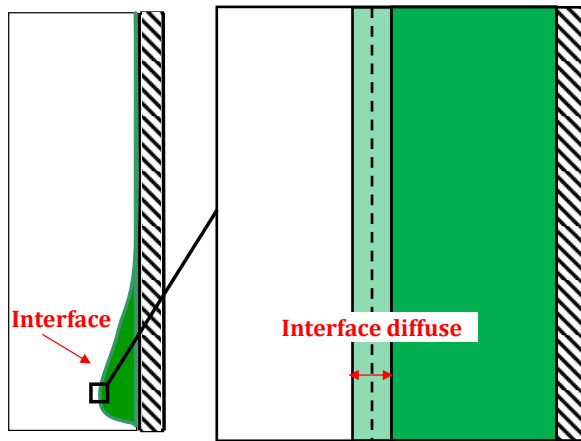


Figure II-8 : Visualisation de l'interface comme diffuse

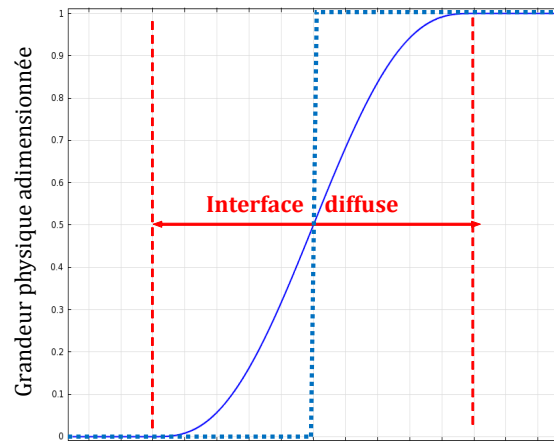


Figure II-9 : Distribution d'une discontinuité au sein de l'interface

Si cette interface diffuse pallie les problèmes de convergence d'un point de vue mathématique, il est légitime d'imaginer qu'une interface séparant deux phases liquide et solide ne soit pas définie comme une frontière rigoureusement plane mais comme une région de dimension finie, au sein de laquelle les différentes variables d'états caractérisant les physiques de chacune des phases varient graduellement. Ce sont les modèles à interface diffuse pour lesquels l'épaisseur d'interface est, pour certains cas, certes petite mais non nulle. En effet, le solide formé est perçu comme une structure poreuse avec une perméabilité d'autant plus faible que la porosité de celui-ci sera faible. Autrement dit, cette approche consiste à pénaliser graduellement la pénétration du fluide dans la structure poreuse du dépôt formé. Originellement proposée par (Arquis et Caltagirone 1984), ces méthodes dites de pénalisation sont à l'origine de la méthode de champ de phase (Sun et Beckermann 2004), (Leyk et Roberts 1995), (Karma et Rappel 1997).

Le modèle de champ de phase introduit la variable  $\Psi$  pour décrire la transition d'une phase à l'autre. Elle indique ainsi l'état du système en chacun des points. Elle a une valeur constante au sein des phases (par exemple  $\Psi=0$  dans la phase liquide et  $\Psi=1$  dans la phase solide) puis varie graduellement au travers de l'interface diffuse ( $0 < \Psi < 1$ ) à l'identique d'une tangente hyperbolique (Figure II-10). A noter que les valeurs que prend cette fonction  $\Psi$  au sein des différentes phases sont totalement arbitraires. Cette méthode repose sur des bases thermodynamiques qui permettent d'incorporer de manière naturelle tous les phénomènes que l'on peut rencontrer lors d'un changement de phase.

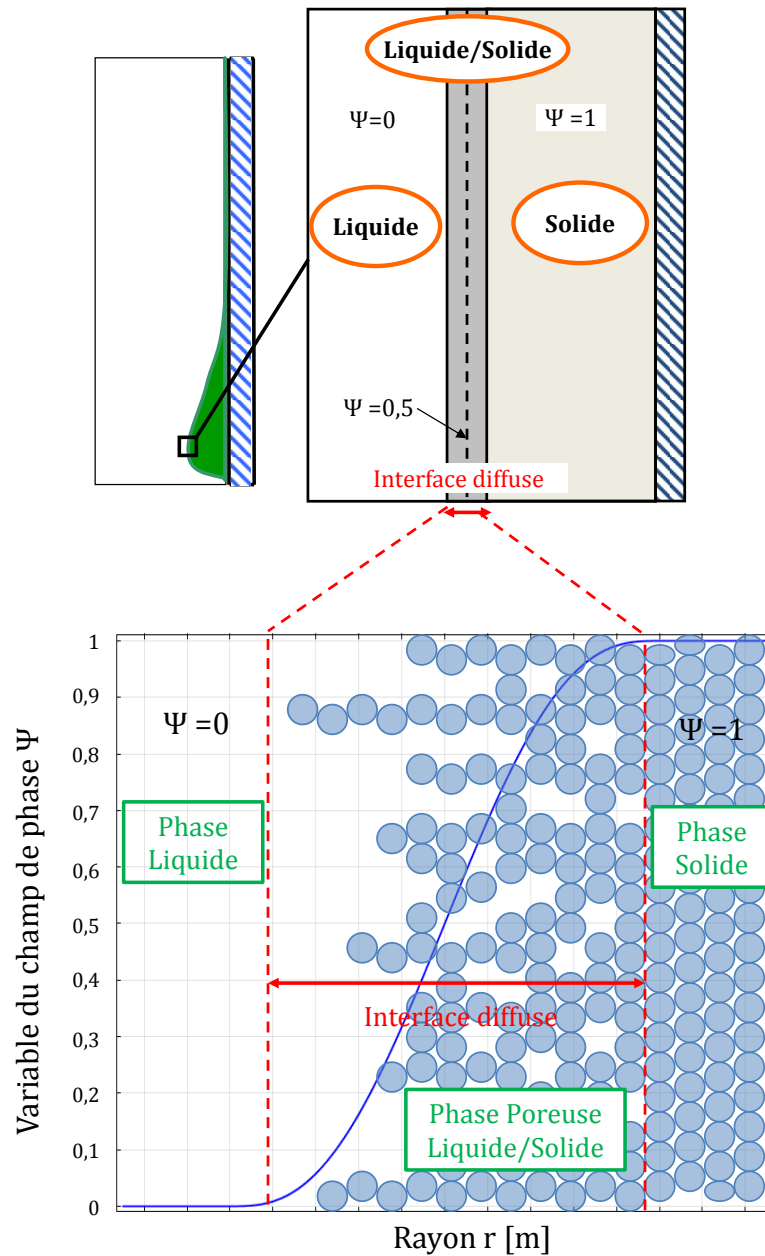


Figure II-10 : Evolution de la variable du champ de phase  $\Psi$  à travers l'interface diffuse

Ces deux types de modèles d'interfaces, ponctuelle et diffuse, sont étudiés depuis plusieurs années, tant d'un point de vue théorique que numérique. Cependant il semble que l'approche d'interface diffuse ait actuellement la faveur des physiciens et ce pour une raison simple : au moins à l'échelle moléculaire, les deux phases ne peuvent être rigoureusement séparées et ainsi, sur une épaisseur de l'ordre de quelques tailles moléculaires, on peut trouver un mélange des deux phases. Le concept d'interface diffuse sera adopté pour développer le modèle de croissance cristalline de l'hydrure de sodium sur parois froides. L'interface diffuse sera modélisée par le choix d'une variable scalaire propre au modèle de cristallisation des impuretés sur parois dans les pièges froids.



### II.2.2.2 Formulation du problème de cristallisation sur parois froides

---

La zone propice à la cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides fait référence, tout comme la cristallisation sur garnissage, aux phénomènes propres aux milieux poreux. Ainsi les bilans de conservations sur les phases liquide et solide restent les mêmes que ceux définis pour le modèle de cristallisation sur garnissage. La différence fondamentale porte sur la localisation des cinétiques de nucléation et de croissance. Du fait de la nature hétérogène de la nucléation, sa cinétique n'est plus définie sur le volume tout entier de cette zone, mais uniquement sur les parois froides du piège ou les surfaces des cristaux préalablement déposés.

Afin de déterminer cette zone de dépôt, en constante évolution, une loi de conservation dite de quantité de surface, permettant de retracer l'interface diffuse du dépôt formé, est implémentée dans le modèle de cristallisation sur parois.

Il s'agit dans un premier temps de définir la notion d'interface diffuse propre au problème de dépôt sur parois ainsi que son épaisseur. Puis, dans un second temps, il s'agira de déterminer la variable du modèle d'interface diffuse  $\Psi$ , qui définit l'état du système : phase sodium liquide et phase d'hydrure de sodium cristalline.

#### II.2.2.2.1 Détermination de l'interface diffuse comme indicateur de la surface du dépôt

L'interface diffuse, que l'on supposera d'épaisseur constante, définit la zone surfacique du dépôt d'hydrure de sodium. Le suivi d'un point de référence localisé au sein de cette interface diffuse permet de suivre au cours du temps la progression de la surface du dépôt. La vitesse de déplacement de cette interface diffuse représente la vitesse de progression du front de cristallisation du dépôt.

Les exemples de la littérature mettant en jeu le suivi d'un front de solidification correspondent le plus souvent à des croissances dendritiques, (Karma et Rappel 1998), (Zhu et Stefanescu 2007). L'épaisseur de l'interface diffuse pour ce modèle de formation des dendrites peut alors être assimilée à l'épaisseur sur laquelle la porosité du système passe progressivement de la valeur 1 (porosité du système en phase fluide) à la valeur 0,05 (porosité de la phase solide dendritique supposée constante) (Figure II-11).

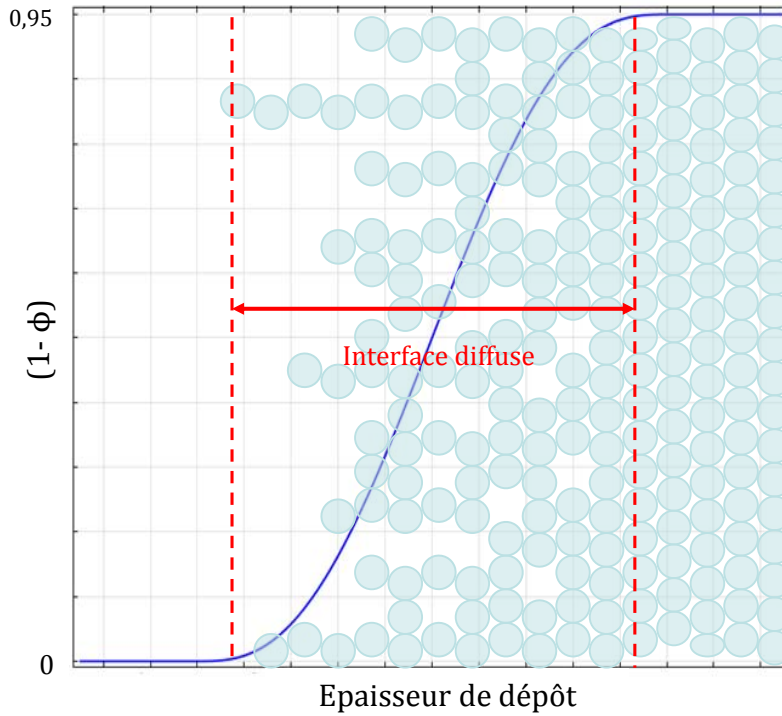


Figure II-11 : Exemple d'évolution de la fraction de vide via  $(1-\phi)$  au sein d'un dépôt type dendritique

Pour ce type de changement de phase, la variable du modèle d'interface diffuse peut être indirectement assimilée à la porosité du système, égale à  $(1-\phi)$ , voir à la porosité elle-même si cette variable est définie comme égale à 1 en phase liquide et 0,05 en phase solide. En effet, elle prend des valeurs constantes au sein des phases fluide et solide puis varie graduellement en surface du dépôt formé.

Dans le cas de piège froid, les essais expérimentaux montrent que le dépôt d'hydrure de sodium formé ne représente pas, à la différence des dendrites, une couche cristalline compacte, avec une porosité moyenne de l'ordre de 50% pour certains cas. La porosité de la phase cristalline n'est donc pas nulle, et sa valeur est susceptible de varier au cours du temps selon le principe que nous expliquons ci-après.

A noter que pour une cristallisation sur parois, le phénomène de nucléation des impuretés sur des cristaux de la même espèce, déjà formés, n'est pas négligeable. En effet, en localisant la croissance des cristaux, la nucléation détermine indirectement la forme que le dépôt adopte au cours du temps.

Pour rappel, la croissance de cristaux est possible, pour une température  $T$  donnée, dès lors que  $C(T) > C_{sat}(T)$ , s'il existe des dépôts déjà formés ; c'est la zone métastable (Figure II-12). En revanche, la nucléation des impuretés nécessite une sursaturation limite  $\Delta C_{lim} = C_{sat}(T) - C_b(T)$ , définie par la courbe de sur-solubilité.

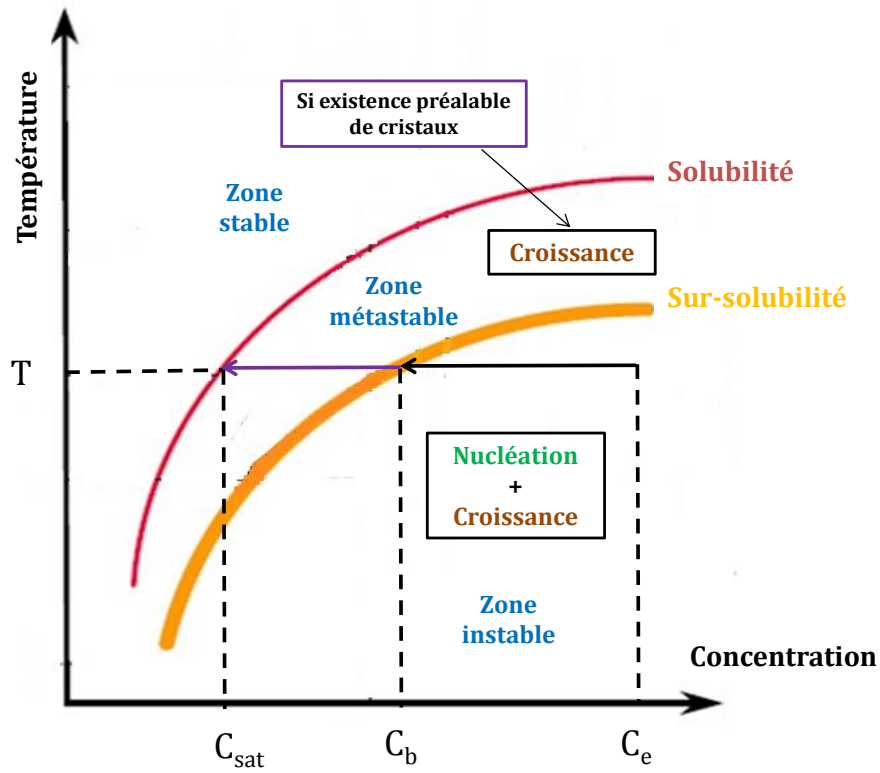


Figure II-12 : Délimitation de la cristallisation par nucléation et croissance selon les courbes de solubilité et de sur-solubilité

Soit une température  $T$  donnée pour un couple  $(r,z)$  situé au sein d'une tranche de dépôt (Figure II-13) suffisamment proche de la paroi et de hauteur relativement faible pour être considérée comme isotherme :

$$T(r, z) = T \quad (II-48)$$

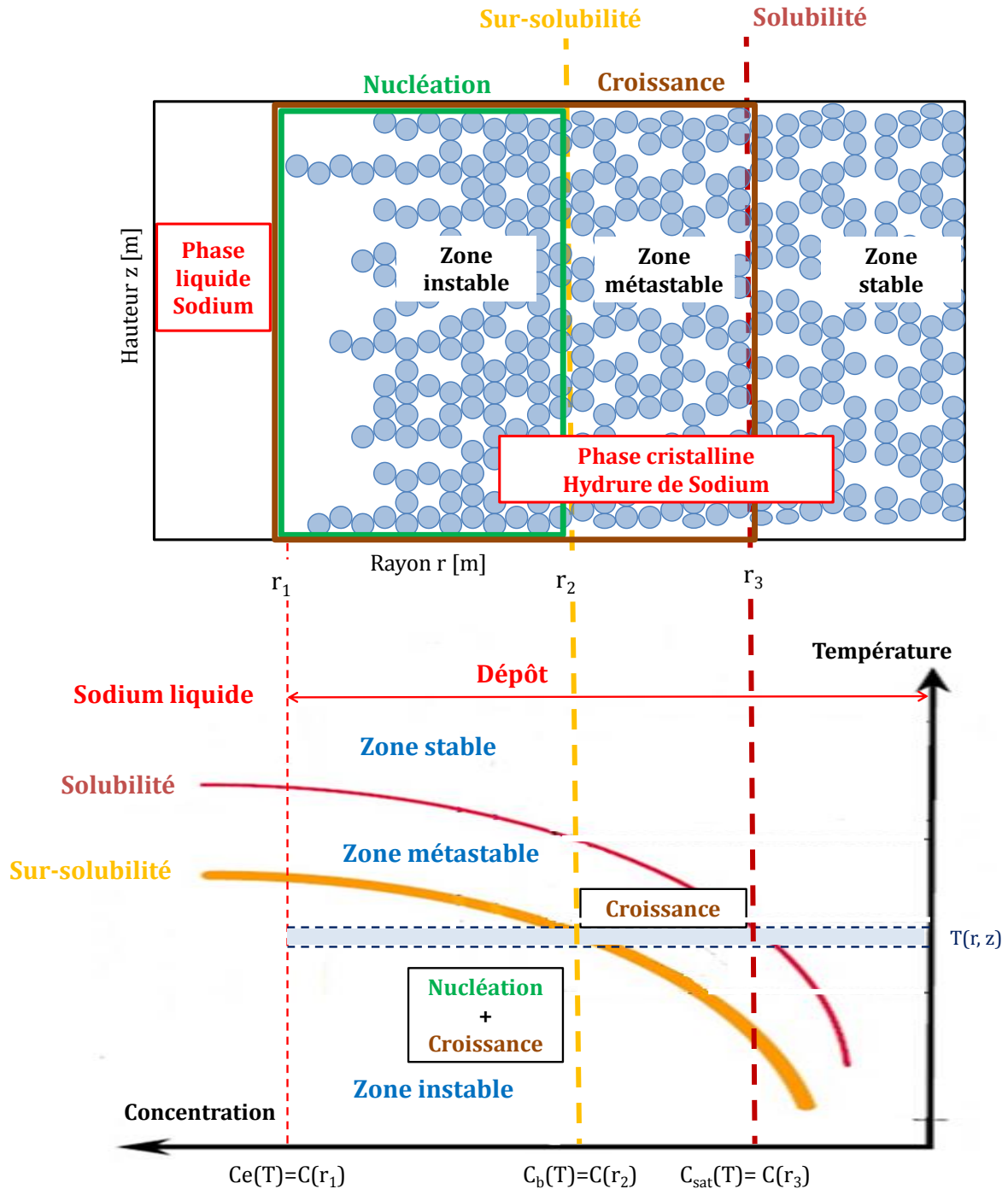


Figure II-13 : Délimitation de la cristallisation par nucléation et croissance au sein du dépôt formé (schéma non à l'échelle)

Dès lors que les premières impuretés se cristallisent en surface du dépôt, leur concentration diminue et donc à fortiori la sursaturation engendrée. A partir d'une certaine épaisseur de dépôt ( $r - r_2$ ), la sursaturation est telle qu'elle devient inférieure à la sursaturation limite nécessaire à la nucléation :

$$\Delta C < [C_b(T) - C_{sat}(T)] = [C(r_2) - C(r_3)] \quad (II-49)$$

Entre  $r_2$  et  $r_3$ , correspondant respectivement à la sursaturation  $C_b(T)$  et à la solubilité  $C_{sat}(T)$ , la cristallisation des impuretés ne se fait plus que par croissance, c'est la zone métastable. Par conséquent, la couche de cristaux formés peut continuer à se densifier si les conditions restent favorables à la croissance. Ainsi la porosité du dépôt peut donc continuer à évoluer au cours du temps, du moins sur une certaine épaisseur. La variable du modèle d'interface diffuse ne peut donc pas être assimilée à la porosité du système puisque celle-ci évolue au cours du temps. L'interface diffuse ne correspond pas à une zone de transition de la porosité entre deux valeurs constantes.

En revanche, la Figure II-13 souligne le fait que la cristallisation par nucléation ne se fait que sur les premières couches des cristaux déjà formés entre  $r_1$  et  $r_2$ . Au sein de cette zone, définie pour une côte  $z$ , le profil théorique de la cinétique de nucléation adopte, à un instant  $t$  donné, une allure gaussienne (Figure II-14).

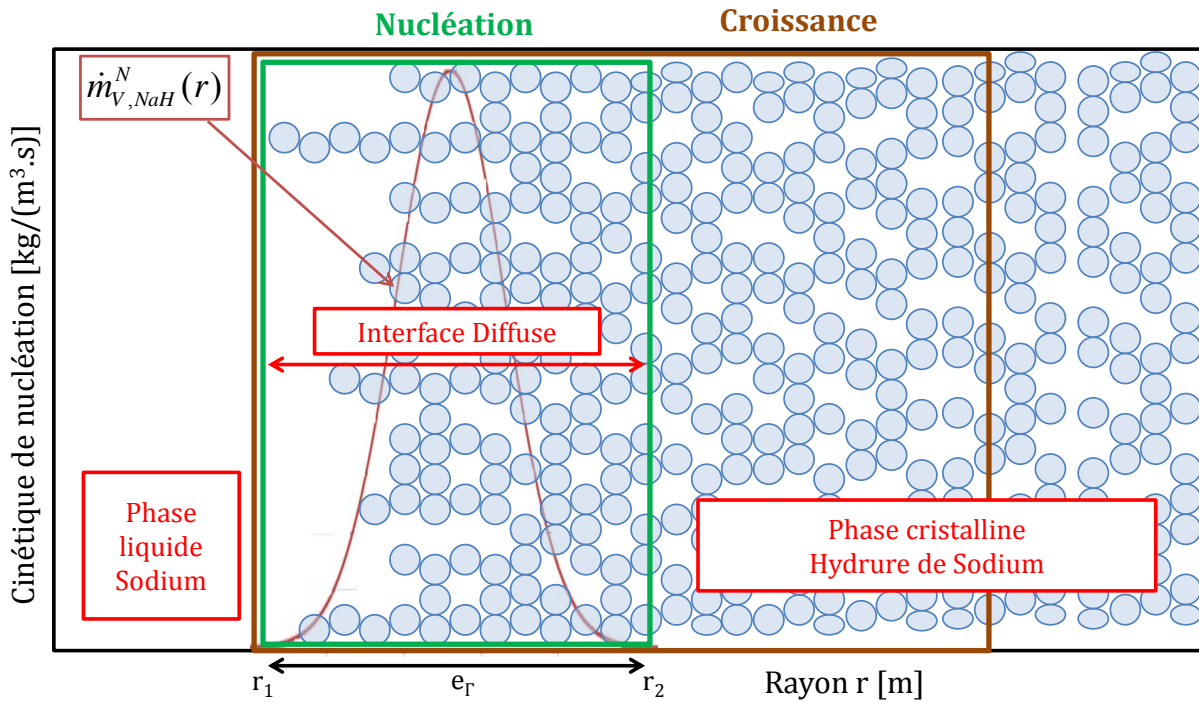


Figure II-14 : Profil théorique de la cinétique de nucléation au sein du dépôt formé pour  $(z,t)$  donné

En amont du dépôt, pour  $r < r_1$ , la vitesse de nucléation est nulle puisqu'il n'existe aucun support cristallin pour amorcer la nucléation, de type hétérogène, des impuretés. A partir d'une certaine épaisseur où  $r > r_2$ , la nucléation s'annule en raison d'une sursaturation insuffisante et pour laquelle la cristallisation ne se fait plus que par croissance. Il existe un rayon  $r$  dans l'intervalle  $[r_1-r_2]$  pour lequel la cinétique de nucléation passe par un maximum, correspond à un compromis entre surface offerte à la nucléation et sursaturation engendrée.

Pour rappel, la surface offerte à la croissance est fonction de la masse cumulée, définie par la relation (II-50) qui traduit le fait qu'il n'y a pas de croissance sans nucléation préalable des impuretés :

$$K(t, T) = \left( m^N(t, T)^{1/3} \right) \left[ \left( m^G(t, T) + m^N(t, T) \right)^{2/3} \right] \quad (II-50)$$

Ainsi, sans nouvel apport de nuclei, le dépôt cesse de s'étendre et ne peut que se densifier. Finalement, bien que la masse des nuclei soit négligeable face à celle des cristaux, c'est bien le phénomène de nucléation au voisinage du dépôt qui induit la progression du front de cristallisation (pour ce modèle de cristallisation sur parois).

Pour cette raison, l'interface diffuse peut être assimilée à la zone de nucléation dont l'épaisseur est définie par le profil gaussien de la cinétique de nucléation, représentée par la Figure II-14.

Notons cependant que la cinétique de nucléation est fortement dépendante des conditions thermo hydrauliques qui déterminent d'une part l'apport en impuretés (via la vitesse du fluide) et d'autre part, la zone de sursaturation (via la température). Ainsi il se peut qu'au cours du temps, et selon la côte  $z$  du piège considérée, l'épaisseur de la zone de nucléation ne soit pas strictement la même.

L'épaisseur de l'interface diffuse ayant été supposée constante, elle sera prise égale à l'épaisseur de la zone de nucléation pour un couple de référence ( $z_{réf}, t_{réf}$ ) préalablement défini :

$$e_{\Gamma} = e_N(r, z_{réf}, t_{réf}) = e_{N, réf} \quad (II-51)$$

Dans le cas d'un piège à zones distinctes (Figure II-3), la côte de référence  $z_{réf}$  pourra par exemple être choisie comme celle correspondant au passage entre les deux zones garnie et non garnie. Le temps de référence  $t_{réf}$  pourra être assigné comme le temps de début de purification ou le temps de fin d'essai (dans le cas de la validation du modèle suivant un essai expérimental).

#### II.2.2.2.2 Conséquences sur l'expression de la cinétique de nucléation

L'expression de la cinétique de nucléation, définie par la relation (II-24), fait référence à la surface volumique offerte à la nucléation des impuretés  $Sv_o$ .

Dans le cas d'une nucléation sur parois froides, cette surface volumique correspond à la surface volumique offerte par les cristaux, soit d'après la Figure II-14 :

$$Sv_o(r) = \frac{\tau_c(r) S_c(r_2)}{e_N(r) S_c(r_2)} = \frac{\tau_c(r)}{e_N(r)} \quad (II-52)$$

$S_c$  représente la surface développée par les cristaux. Ainsi,  $\tau_c$  représente la part cristalline, à savoir nulle en amont de cette zone et maximale en aval telle que :

$$\tau_c(r) = \frac{1 - \phi(r)}{1 - \phi(r_2)} \quad (II-53)$$

Implémenter l'évaluation de la nouvelle épaisseur de nucléation évaluée dans la cinétique de nucléation, à chaque instant  $t$  et ce pour toute côte  $z$  de piège, rendrait la simulation beaucoup trop complexe. En effet, évaluer cette épaisseur nécessiterait d'intégrer la cinétique de nucléation selon  $r$  (rapportée à 1 si elle est positive), et ce pour tout couple  $(z, t)$ .

Afin d'alléger les calculs, on suppose que chacune des épaisseurs de nucléation évaluées pour un couple  $(z, t)$  ne diffère que très peu de celle évaluée pour le couple de référence  $(z_{réf}, t_{réf})$  :

$$e_N(r, z, t) = e_{N, réf} = e_\Gamma \quad (II-54)$$

Cette hypothèse permet de définir l'expression de la surface volumique offerte à la nucléation comme inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'interface diffuse :

$$Sv_o(r) = \frac{\tau_c(r)}{e_\Gamma} \quad (II-55)$$

Assigner l'épaisseur de l'interface diffuse à l'épaisseur de la zone de nucléation allège considérablement les calculs mais oblige à calibrer préalablement le modèle. Des simulations pour différentes valeurs d'épaisseur de l'interface diffuse doivent être réalisées afin de déterminer la bonne adéquation de ces deux épaisseurs.

Il s'agit de déterminer, pour un couple  $(z_{réf}, t_{réf})$  défini, l'épaisseur de la zone de nucléation telle qu'elle corresponde à l'épaisseur de l'interface diffuse imposée comme donnée d'entrée. Selon les trois cas possibles présentés Figure II-15, seul le cas 2 montre une concordance des deux épaisseurs. La valeur de l'épaisseur de l'interface diffuse à implémenter dans le modèle est donc  $e_{\Gamma, 2}$ .

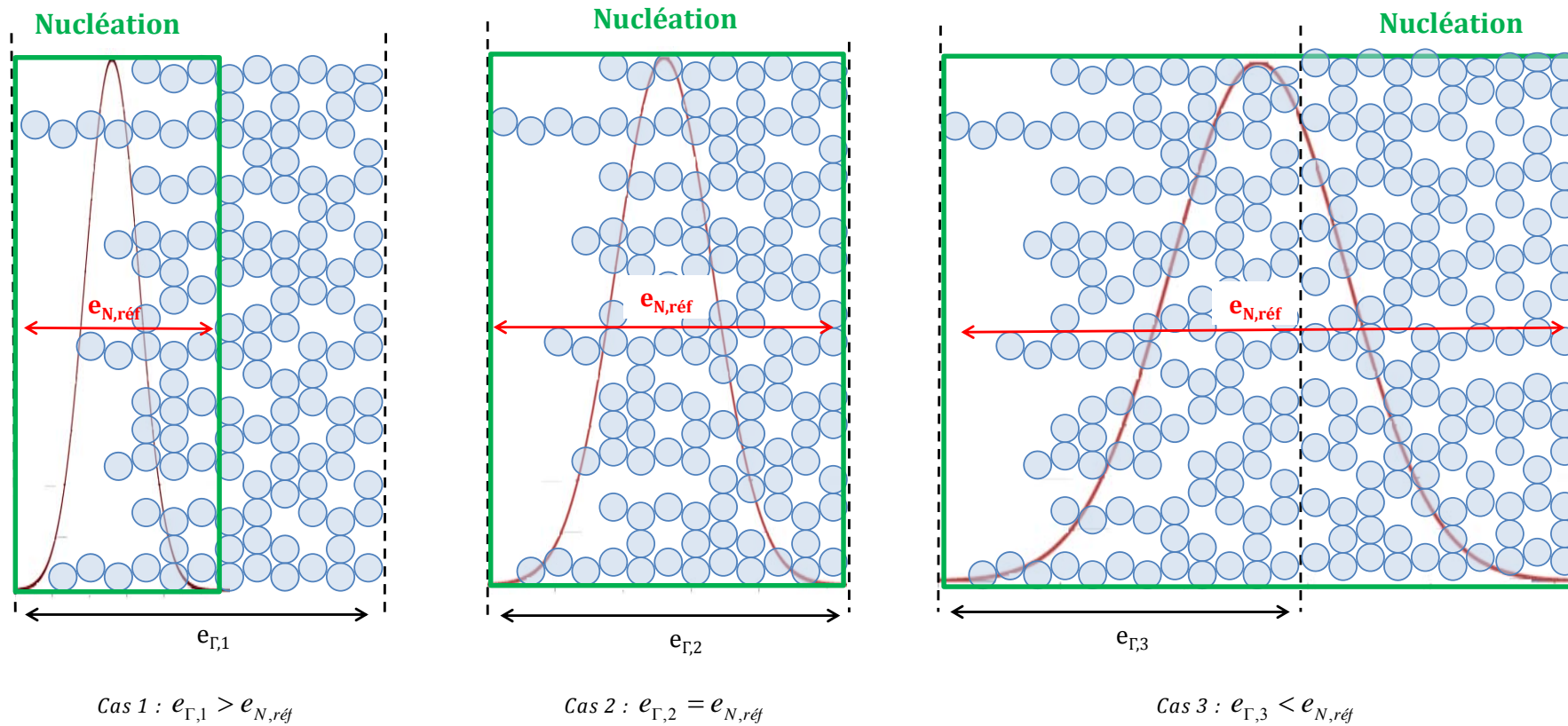


Figure II-15 : Comparaison des épaisseurs de l'interface diffuse (imposées) et des zones de nucléation (calculées)



### II.2.2.2.3 Définition de la variable représentative de l'état du système sodium liquide/phase cristalline

La part cristalline  $\tau_c$  offerte à la nucléation, définie par l'équation (II-53), est nulle en phase liquide sodium et évolue graduellement au sein de l'interface diffuse. La valeur de la porosité n'étant pas constante pour  $r > r_2$  (croissance potentielle des cristaux), la valeur de  $\tau_c$  n'est pas assignée constante et égale à 1 en dehors de la zone de nucléation. En conséquence, la variable du modèle d'interface diffuse ne peut pas être assimilée à cette part cristalline.

En revanche, en localisant la nucléation des impuretés et donc la croissance des cristaux,  $\tau_c$  détermine indirectement le taux d'occurrence de la cinétique de croissance de l'hydrure de sodium, à savoir nulle en phase sodium et maximale en phase cristalline. Ainsi, la variable du modèle d'interface diffuse  $\Psi$ , implémentée pour suivre la progression du dépôt sera assimilée au taux d'occurrence de la croissance des impuretés de l'hydrure de sodium tel que :

$$\psi(r) = \begin{cases} \tau_c(r) = \frac{1 - \phi(r)}{1 - \phi(r_2)} & \text{pour } r < r_2 \\ 1 & \text{pour } r > r_2 \end{cases} \quad (II-56)$$

Cette variable  $\Psi$  prend donc les valeurs de 0 et 1 respectivement en phase sodium liquide et phase cristalline. Au sein de l'interface diffuse, cette variable présente une évolution rapide de type hyperbolique pour laquelle sa valeur varie entre 0 et 1 (Figure II-16). Le suivi temporel d'un point de référence situé au sein de l'interface diffuse ( $\Psi=0,5$  par exemple) permet d'appréhender le déplacement du front de cristallisation du dépôt.

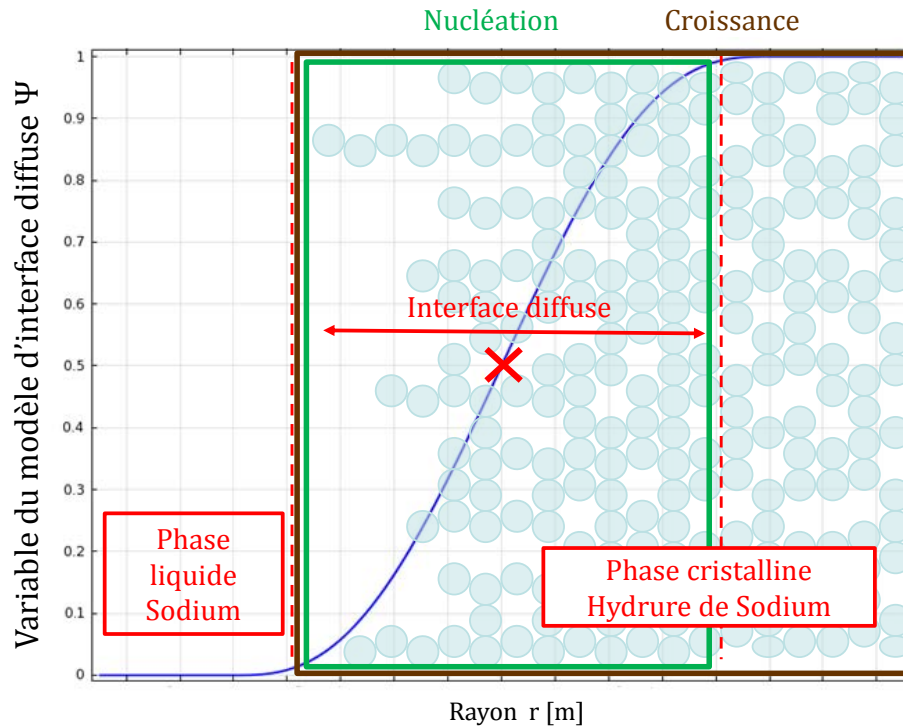


Figure II-16 : Evolution de la variable du modèle d'interface diffuse  $\Psi$  pour tout  $(z,t)$

La cinétique de nucléation étant nulle en dehors de l'interface diffuse ( $r > r_2$ ), les expressions des cinétiques de cristallisation définies en chacun des point ( $r, z$ ) de la zone non garnie s'expriment comme suit :

$$\forall(r, z) \quad \dot{m}_{V,i}^N = a_i^N \exp\left(-\frac{E_i^N}{RT}\right) \left[\frac{\psi}{e_T} + c_i^N K_{V,i}(t, T)\right] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^N} \quad (II-57)$$

$$\forall(r, z) \quad \dot{m}_{V,i}^G = a_i^G \exp\left(-\frac{E_i^G}{RT}\right) [c_i^G K_{V,i}(t, T)] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^G} \quad (II-58)$$

Ces cinétiques de cristallisation par nucléation et croissance peuvent être généralisées sous une même expression telle que :

$$\dot{m}_{V,i}^X = \left[ a_i^X \exp\left(-\frac{E_i^X}{RT}\right) \left[ b_i^X \frac{\psi}{e_T} + c_i^X K_{V,i}(t, T) \right] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^X} \right] \quad (II-59)$$

#### II.2.2.2.4 Vitesse du front de cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides

Avant toute progression du dépôt formé sur paroi, les premières couches cristallines doivent se densifier. On définit l'épaisseur de ces premières couches comme l'épaisseur de la zone de nucléation. En effet, les nuclei formés déterminent la localisation des cristaux qui permettent la densification de cette zone. Le dépôt progresse dès que le gradient de porosité des premières couches atteint un profil critique  $(\partial\phi/\partial r)_{crit}$ .

Cette vitesse de propagation du dépôt au cours du temps correspond à la vitesse de déplacement de l'interface diffuse. Elle représente la vitesse de déplacement de chacun des éléments localisés dans l'interface diffuse pour conserver une porosité constante. Ainsi, pour tout point ( $r, z$ ) tel que  $0 < \Psi < 1$ , la dérivée particulière de la porosité est nulle :

$$\forall(r, z) / 0 < \psi(r, z) < 1 : \frac{D\phi}{Dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \vec{v}_{FS} \left( \frac{\partial\phi}{\partial r} \right)_{crit} = 0 \quad (II-60)$$

La vitesse de front  $v_{FS}$ , définie au niveau de l'interface diffuse, s'exprime alors de la manière suivante:

$$\forall(r, z) \quad v_{FS}(r) = \|\vec{v}_{FS}(r)\| = \begin{cases} \left| \frac{\frac{\partial\phi(r)}{\partial t}}{\left( \frac{\partial\phi}{\partial r} \right)_{crit}} \right| & \text{pour } \left\langle \left| \frac{\partial\phi}{\partial r} \right| = \left( \frac{\partial\phi}{\partial r} \right)_{crit} \right\rangle \\ 0 & \text{pour } \left\langle \left| \frac{\partial\phi}{\partial r} \right| < \left( \frac{\partial\phi}{\partial r} \right)_{crit} \right\rangle \end{cases} \quad (II-61)$$

Ce gradient critique conditionne fortement la vitesse du front et donc l'épaisseur finale du dépôt. En effet, pour une même vitesse de croissance, un faible gradient critique favorise la vitesse de front et donc l'épaisseur du dépôt, tandis qu'un gradient plus important diminue la vitesse de front, le dépôt final étant alors plus fin. Ce gradient sera identifié à partir de l'épaisseur finale de dépôt obtenue expérimentalement.

D'après l'équation (II-56), le gradient de porosité critique est défini comme :

$$\forall r / 0 < \psi(r) < 1 : \left( \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right)_{crit} = -[1 - \phi(r_2)] \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \quad (II-62)$$

Il présente donc un profil hyperbolique au sein de l'interface diffuse (Figure II-17).

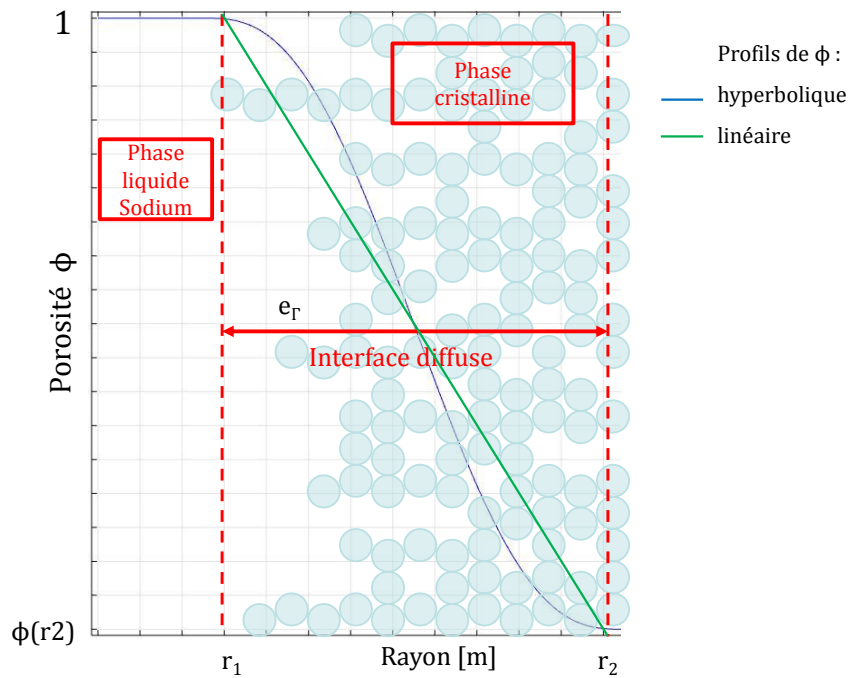


Figure II-17 : Profil de la porosité au sein de l'interface diffuse pour (z,t) donné

Au cours de la progression du dépôt, le profil de porosité de l'interface diffuse se conserve, la porosité définie en  $r=r_2$  est indépendante du temps et donc constante. Le profil de porosité hyperbolique impose une dérivée dépendante du rayon  $r$ . Supposer un profil de porosité linéaire permet de simplifier l'expression du gradient critique sous une forme indépendante de  $r$ , tout en ne commettant qu'une faible erreur sur la part cristalline, comme le montre la Figure II-17. Il vient :

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_{crit} = \frac{1 - \phi(r_2)}{e_\Gamma} \quad (II-63)$$

Cette hypothèse allège fondamentalement l'expression de la vitesse du front de cristallisation (II-61) et donc la résolution des calculs. A noter que seule l'expression de cette vitesse est impactée par cette hypothèse. Le profil de porosité au sein de l'interface diffuse reste bien hyperbolique, fonction continue et dérivable.

A titre d'exemple, pour une épaisseur d'interface diffuse imposée à  $e_r=5$  mm et un profil de porosité  $(\partial\phi/\partial r)_{crit} = 5\text{ m}^{-1}$ , la vitesse du front de cristallisation est imposée nulle tant que la porosité de paroi  $\phi_{paroi} = \phi(r_2)$  n'a pas atteint la valeur de 97,5%.

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)_{lim} = \left(\frac{1-\phi_{paroi}}{e_r}\right) = \left(\frac{1-\phi_{paroi}}{5\text{ mm}}\right) = 5 \Leftrightarrow \phi_{paroi} = 0,975 \quad (II-64)$$

#### II.2.2.2.5 Conservation de la quantité de surface

Au fur et à mesure que la cristallisation s'opère, l'épaisseur du dépôt augmente et la répartition de la porosité du système évolue. La courbe de l'épaisseur du dépôt se translate à la vitesse du front de cristallisation. L'évolution spatio-temporelle du dépôt d'hydrure de sodium formé sur parois est traduite par une loi de conservation de la quantité de surface (Olsson et Kreiss 2005), (Moguedet et al. 2007), (Barnkob et Bækbo-Andersen 2007):

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} + \vec{v}_{FS} \cdot \nabla \psi = \eta \nabla \cdot \left[ (e_r \nabla \psi) - \psi(1-\psi) \left( \frac{\nabla \psi}{|\nabla \psi|} \right) \right] \quad (II-65)$$

Les termes du membre de gauche traduisent l'équation de convection pour laquelle la variable  $\Psi$  se transporte à la vitesse du front  $v_{FS}$ . Les termes du membre de droite sont introduits afin de conserver le taux d'occurrence évaluée par la variable  $\Psi$ . En effet, l'une des principales difficultés pour la simulation de la cristallisation sur paroi par la méthode d'interface diffuse réside dans l'écartement ou le resserrement des lignes de surface (0 et 1) lorsque l'on transporte la variable  $\Psi$ .

D'après l'expression de la vitesse du front, équation (II-61), les vitesses de chacun des éléments localisés dans l'interface diffuse peuvent différer les uns des autres. En effet, leur vitesse est proportionnelle à la cinétique de croissance :

$$\forall(z,t) \quad v_{FS}(r) = \frac{\left| \frac{\partial\phi(r)}{\partial t} \right|}{\left( \frac{\partial\phi}{\partial r} \right)_{crit}} = \frac{\dot{m}_{V,NaH}^N(r) + \dot{m}_{V,NaH}^G(r)}{\rho_{NaH} \left( \frac{\partial\phi}{\partial r} \right)_{crit}} \quad (II-66)$$

Ainsi, en raison d'une faible surface volumique de cristaux offerte à la croissance, voir nulle en  $r=r_1$ , les vitesses des tout premiers éléments sont minimales. Au fur et à mesure de la progression du dépôt, l'épaisseur de l'interface diffuse ne se conserve pas à sa valeur initialement imposée.

Le front des cristaux défini en  $r=r_2$  finirait par dépasser celui défini en  $r=r_1$ , ce qui n'est évidemment pas physique. Pour pallier ce problème, un terme de réajustement de l'interface diffuse est implémenté, équation (II-65) :  $\eta \nabla \cdot (e_r \nabla \psi)$ .

Ce terme a pour but de réajuster l'épaisseur de l'interface diffuse en utilisant une vitesse de front moyenne ( $\eta$ ). Cette vitesse de réajustement devrait correspondre, pour tout couple  $(z,t)$ , à la vitesse moyenne évaluée dans l'interface diffuse, soit :

$$\forall r / 0 < \psi(r) < 1, \quad \eta = v_{FS}(r)|_{moy} \quad (II-67)$$

Cette valeur de  $\eta$  impose d'évaluer la vitesse du front uniquement définie au niveau de l'interface diffuse. Or sa localisation est un résultat de calcul. Cette dépendance amène un couplage supplémentaire dans le modèle de cristallisation sur parois froides. Pour simplifier les calculs, la vitesse de réajustement  $\eta$  sera considérée comme un paramètre d'entrée du modèle, ce pour tout couple  $(z,t)$ , comme proposé par (Olsson et Kreiss 2005), (Moguedet et al. 2007) pour la méthode de level-set et (Sun et Beckermann 2006) pour la méthode de champ de phases.

Dans le cas de la validation du modèle par essai test, connaissant la durée d'essai et l'épaisseur moyenne du dépôt formé sur paroi, la vitesse de réajustement pourra être assimilée à la vitesse de croissance du dépôt, moyennée sur l'interface diffuse. En supposant une vitesse nulle en  $r=r_1$  et maximale en  $r=r_2$ , il vient :

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{e_{dépôt}}{t_{essai}} \right) \quad (II-68)$$

La dimension du produit des paramètres  $\eta$  et  $e_r$  fait référence à un coefficient de diffusion. En effet, au cours du temps, ce produit tend à élargir ou restreindre l'épaisseur de l'interface diffuse calculée à sa valeur initiale. Ainsi, le terme de réajustement  $\eta \nabla \cdot (e_r \nabla \psi)$  qui intervient dans l'équation de transport est assimilable à un terme diffusionnel.

Par ailleurs, des cas-tests étudiés ont permis de mettre en évidence que l'implémentation de ce terme diffusionnel pouvait dégrader les propriétés de conservation de quantité de surface, la variable  $\Psi$  n'étant plus bornée entre [0-1]. Pour cette raison, un terme de contrainte (Sussman et al. 1998) est introduit, comme cela apparaît dans l'équation (II-65) :  $-\eta \nabla \cdot [\psi(1-\psi) \vec{n}_r]$ .

Ce terme détermine la façon dont se transporte la fonction  $\Psi$  au sein de l'interface diffuse. Il peut être assimilé à la physique de transport d'une quantité à travers une couche limite. La quantité physique est représentée par le taux d'occurrence  $\Psi$  telle que  $0 < \Psi < 1$ , la couche limite est assimilée à l'interface diffuse  $e_r$  et le coefficient de transport correspond à la vitesse de réajustement  $\eta$ . Ce terme de contrainte du taux d'occurrence  $\Psi$  qui intervient dans l'équation de transport est assimilable à un flux (Barnkob et Bækbo-Andersen 2007).

#### II.2.2.2.6 Mise en application du suivi d'interface

Bien qu'à l'instant initial il n'y ait pas de dépôt sur les parois, la fonction  $\Psi$  doit être initialisée afin d'amorcer la cristallisation dans le cas où les conditions de sursaturation sont favorables. Ainsi la fonction  $\Psi$  est définie positive sur une épaisseur égale à celle de l'interface diffuse. Elle sera initialisée comme :

$$\forall z, t = 0, \psi(r) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{r - \left( \frac{d_{ext}}{2} - \frac{e_\Gamma}{2} \right)}{\left( \frac{2e_\Gamma}{3\sqrt{2}} \right)} \right) \right] \quad (II-69)$$

Le suivi du mouvement de l'interface via l'équation (II-65) nécessite un maillage structuré et régulier. Le pas de maille  $p$  devrait dépendre de l'épaisseur de l'interface diffuse afin que sa résolution n'en soit pas altérée. Bien que (Chiu et Lin 2011) propose de prendre une épaisseur correspondant à 0,7 fois le pas de maille, les calculs réalisés ont montrés qu'une épaisseur plus finement maillée est nécessaire. Nos calculs sont réalisés tels que :

$$e_\Gamma = 5p \quad (II-70)$$

Soit une vitesse de front définie le long d'une géométrie plane de hauteur  $H$  de 0,6 m telle qu'elle soit imposée nulle en parties haute et basse du piège et maximale pour un point froid théorique, défini pour  $z=0,1$  m :

$$\vec{v}_{FS}(r, z) = - \left[ 5.10^{-8} \left( 1 - \frac{z}{H} \right) \right] \vec{e}_r \quad \text{pour } (z > 0,1) \quad (II-71)$$

Afin d'éviter une discontinuité trop brutale en  $z=0,1$  m, la vitesse sera réduite graduellement sur une zone de 5 cm par exemple, autour de cette valeur. Cette vitesse étant constante radialement, la vitesse de réajustement sera assignée à la valeur maximale du front de propagation :

$$\begin{aligned} v_{FS}(z) &= v_{FS}(z)_{\max} \quad \text{pour } z = 0,1 + \frac{0,05}{2} = 0,125 \text{ m} \\ \eta = v_{FS}(z)_{\max} &= v_{FS}(0,125) = \left( 5.10^{-8} \left[ 1 - \frac{0,125}{(0,6 - 0,1)} \right] \right) = 3,75.10^{-8} \text{ m/s} \end{aligned} \quad (II-72)$$

L'épaisseur de l'interface diffuse est imposée à 5 mm en paroi du piège. La simulation retrace, Figure II-18, un dépôt potentiel, visualisé pour  $\Psi > 0$ , créé au bout de 15 jours.

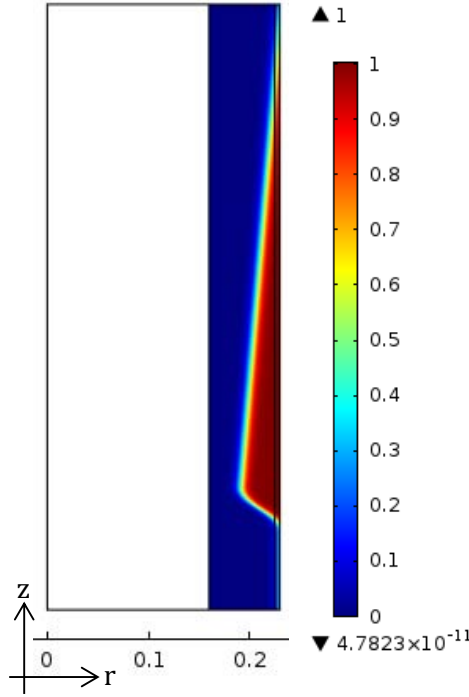


Figure II-18 : Visualisation du dépôt pour  $\Psi > 0$

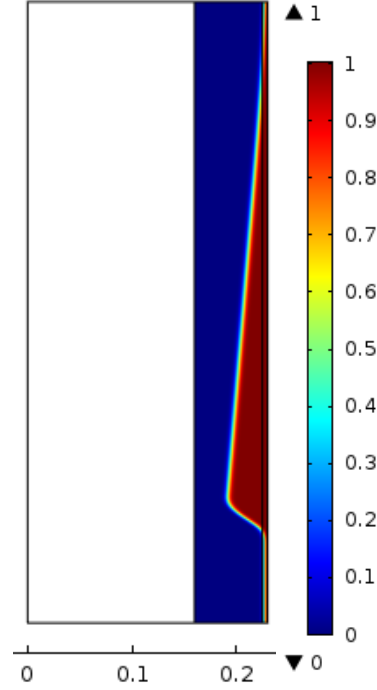


Figure II-19 : Visualisation du dépôt pour  $\Psi r > 0$

L'échelle de la Figure II-18 indique que la variable  $\Psi$  n'est pas strictement nulle en phase sodium. Si cela n'empêche en rien de localiser le dépôt formé, cette valeur minimale de  $\Psi$  ( $\Psi_{\min}=4,8.10^{-11}$ ) témoignerait d'une cristallisation homogène. Bien que cette valeur soit infiniment petite, une simulation sur 10 ans d'étude pourrait générer des dépôts d'hydrure de sodium dans une zone « sodium liquide » qui n'auraient pas lieu d'être.

Pour pallier ce problème, le domaine du champ  $\Psi$  doit être borné et est donc corrigé via une fonction erfienne  $f$  telle que :

$$\psi_r = f(\psi) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\psi - 0,5}{0,99} \right) \right] \quad (II-73)$$

La Figure II-19 représente le champ  $f(\psi)$  après correction des résultats simulés. Ce nouveau taux d'occurrence  $\psi_r$ , réajusté, est bien strictement borné entre 0 et 1.

Finalement, les cinétiques de cristallisation définies dans le modèle de cristallisation sur parois s'explicitent de la manière suivante :

$$\dot{m}_{V,i}^X = \left[ a_i^X \exp \left( -\frac{E_i^N}{RT} \right) \left[ b_i^X \frac{\psi_r}{e_T} + c_i^X K_{V,i}(t, T) \right] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^X} \right] \quad (II-74)$$

### II.2.2.3 Les paramètres caractérisant les transferts physiques

Si la majorité des paramètres caractérisant les transferts de matière et de chaleur, définis pour un milieu poreux de type garnissage sont transposables à celui de dépôt sur parois, certains d'entre eux, propres à la composition du milieu doivent être réévalués.

#### II.2.2.3.1 Transfert de chaleur : la conductivité thermique

La phase cristalline d'un dépôt sur paroi, contrairement à une cristallisation sur garnissage, correspond à un milieu poreux homogène entre cristaux et sodium liquide. Ainsi, l'évolution de la conductivité effective du milieu poreux de la zone dépourvue de garnissage correspond à une pondération des conductivités de chacune des phases impliquées suivant leur fraction d'occupation, à savoir la phase cristallisée de l'espèce  $i$  correspondant à l'hydrure de sodium et la phase liquide sodium :

$$\lambda_{eff,i} = \phi \lambda_{Na} + (1 - \phi) \lambda_i \quad (II-75)$$

#### II.2.2.3.2 Transfert d'espèces : la diffusivité

Si (Trouvé et Laplanche 1984) ont établi la diffusivité de l'hydrogène dans le sodium, équation (II-21), leur intervalle de température ne correspond pas à celui des températures communément évaluées dans les pièges froids. Cependant, au cours de leurs études, (Saint-Martin et Latgé 1988) ont déterminé le coefficient de transport  $\zeta$  de l'hydrogène dans le fluide sodium. Ce résultat permet de déterminer la diffusivité de l'hydrogène au niveau des couches limites  $\delta_r$  par la relation :

$$D_H = \delta_r * \zeta \quad (II-76)$$

(Saint-Martin et Latgé 1988) utilisent ce modèle en considérant comme couche limite du dépôt d'hydrure de sodium, la zone surfacique du dépôt dans laquelle la cristallisation des impuretés par nucléation et croissance a lieu. En surface du dépôt d'hydrure de sodium, la concentration correspond à celle de la saturation (Figure II-20).

Contrairement à ce travail où elle correspond à la concentration de sursaturation, ils émettent l'hypothèse que le dépôt formé ne peut plus se densifier, sa porosité restant constante. Ils définissent ainsi deux domaines:

- Domaine 1 : Transfert de matière par diffusion et convection
- Domaine 2 : Cristallisation par Nucléation et Croissance



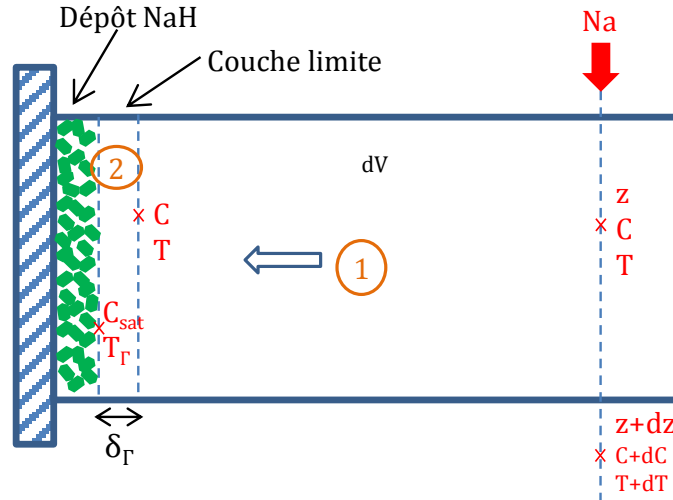


Figure II-20 : Description des phénomènes de transfert de masse au sein d'un élément de volume

En considérant la couche limite du dépôt d'hydruure de sodium comme l'épaisseur dans laquelle a lieu la nucléation des impuretés, le coefficient de diffusion de l'élément hydrogène pourra être défini comme :

$$D_H = e_\Gamma * \zeta \quad (II-77)$$

A défaut d'obtenir une corrélation valable sur le domaine de température utilisé, cette valeur de diffusivité pour l'hydrogène sera extrapolée à la totalité du système fluide des pièges froids.

#### II.2.2.3.3 Transfert de masse : la perméabilité

La perméabilité d'un matériau dépend de sa composition. (Khayargoli et al. 2004) établissent une corrélation de perméabilité fonction de la porosité pour un matériau similaire à une mousse alvéolaire. Cependant, cette corrélation n'est pas adaptable à la totalité de la zone non garnie en raison d'un passage à écoulement libre. Afin de limiter l'impact du terme de Darcy qui tendrait à minimiser de potentielles recirculations du fluide, la perméabilité du matériau fluide sodium sera imposée à  $10^4 \text{ m}^2$ . Cette valeur permet de rendre négligeable le terme de Darcy de l'équation de quantité de mouvement. Il vient :

$$k_{pa} = \begin{cases} \text{si } \phi > 99,5, 10^4 \text{ m}^2 \\ \text{si } \phi < 99,5, \left[ \chi \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \right] \end{cases} \quad (II-78)$$

La valeur du coefficient  $\chi$  contrôle la perméabilité du dépôt vis-à-vis du fluide sodium qui s'écoule au travers. Ainsi, sa valeur est fixée en fonction des spécifications attendues en termes de porosité de dépôt. Plus sa valeur est élevée et plus le dépôt sera perméable.

#### II.2.2.3.4 Synthèse du modèle de cristallisation sur parois froides

Le modèle de cristallisation de l'hydruure de sodium et/ou de l'oxyde de sodium sur parois froides se base sur un certain nombre d'hypothèses, notamment :

- Le fluide est Newtonien et incompressible (vérifié par un nombre de Mach inférieur à 0,3). De ce fait, le champ de pression  $P$  devient un paramètre dynamique découplé de la thermodynamique ;
- Le comportement thermo-hydraulique du fluide est supposé idéal et ses propriétés thermo physiques sont évaluées à la température de la cellule. Cependant, la densité du fluide varie linéairement avec la température dans le terme représentant la force de gravitation de l'équation de quantité de mouvement selon l'axe  $z$  du piège froid (approximation de Boussinesq (Rayben 2003)) ;
- Le rayonnement thermique est négligeable (émissivité du sodium égale à 0,05 (Takasu and Iguchi)) ;
- La dissipation visqueuse et le travail des forces de pression dans l'équation d'énergie sont négligeables ;
- L'équilibre thermique local est admis entre les phases solide/liquide ;
- Les cristaux (phase solide) sont supposés rester accrochés au dépôt cristallin et n'ont donc pas de vitesse ;
- L'interface diffuse est affectée comme la zone de nucléation des impuretés pour un couple  $(z_{\text{réf}}, t_{\text{réf}})$  de référence ;
- Chacune des épaisseurs de nucléation évaluées pour un couple  $(z,t)$  ne diffère que très peu de celle évaluée pour le couple de référence  $(z_{\text{réf}}, t_{\text{réf}})$  ;
- Le profil de porosité selon  $r$ , intervenant dans la vitesse de front, est supposé linéaire ;
- La vitesse de réajustement est assimilée à la vitesse de croissance du dépôt, moyennée sur l'interface diffuse.

Ce modèle de cristallisation de l'hydruure de sodium sur parois froides est synthétisé suivant :

- Les équations indépendantes interprétant les lois de conservations et leurs variables inconnues  $[X]$  correspondantes dites indépendantes : Tableau II-5
- Les grandeurs  $\{X\}$  mises en jeu (cinétique, propriétés physico-chimiques...) ainsi que leur modèle de calcul ou corrélation empirique : Tableau II-6
- Les paramètres  $\langle X \rangle$  mis en jeu ainsi que leur expression ou valeurs comme donnée d'entrée :
- Tableau II-7

Soit  $n_{\text{sel}}$  le nombre de sels implémentés dans le modèle. L'indice «  $i$  » réfère à l'espèce cristallisée ou à sa forme ionique lorsque la variable, grandeur ou paramètre fait référence à l'espèce dissoute correspondante. Pour ce cas de cristallisation sur parois froides,  $n_{\text{sel}}=1$  et  $i=[1]$  avec :

- « 1 » = (NaH ou  $H^-$ )

Tableau II-5 : Equations et variables indépendantes du modèle de cristallisation sur parois froides

VARIABLE DOMINANTE	EQUATIONS INDEPENDANTES	Nombre	Variables, Grandeurs et Paramètres ASSOCIES
<b>Equation de continuité</b>			
PRESSION $P$	En phase liquide : $\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\phi \vec{v}) = -\frac{1}{\rho_{Na}} \sum_{i=1}^{n_{sel}} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G)$	1	$[\phi]$ $\{\dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G, \rho_{Na}\}$
POROSITE $\phi$	En phase solide : $\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G}{\rho_i} \right)$	1	$\{\dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G\} - \langle \rho_i \rangle$
<b>Equation de quantité de mouvement</b>			
VITESSE $v \begin{pmatrix} v_r \\ v_z \end{pmatrix}$	En phase liquide : $\phi \rho_{Na} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\phi \rho_{Na} \vec{v}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \vec{v} = \vec{q}_v + \text{div}(\phi \vec{\mathfrak{T}}) + \left[ \sum_{i=1}^{n_{sel}} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G) \right] \vec{v}$	1	$[\phi]$ $\{q_v, \vec{\mathfrak{T}}, \dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G, \rho_{Na}\}$
<b>Equation d'énergie : <u>équilibre local</u></b>			
TEMPERATURE $T$	$(\rho c_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_{Na} c_{pNa}) \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) = \text{div}(\lambda_{eff} \overrightarrow{\text{grad}} T) - \sum_{i=1}^{n_{sel}} \left( \frac{\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G}{M_i} \right) \Delta h_{fu,i}^o(T)$	1	$[v_r, v_z]$ $\{(\rho c_p)_{eff}, \lambda_{eff}, \dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G, \rho_{Na}, c_{pNa}\} - \langle \Delta h_{fu,i}^o \rangle$
<b>Equation des espèces <u>dissoutes</u></b>			
CONCENTRATION $C_i$	$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C_i) = \text{div}(D_{i,eff} \overrightarrow{\text{grad}} C_i) - \sigma_{M,i} (\dot{m}_{V,i}^N + \dot{m}_{V,i}^G)$	$i = [1 - n_{sel}]$	$[\phi]$ $\{D_{i,eff}, \dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G\} - \langle \sigma_{M,i} \rangle$

<i>Equations de quantité de surface</i>			
TAUX D'OCCURRENCE $\psi$	$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \vec{v}_{FS} \cdot \nabla \psi = \eta \nabla \cdot \left[ (e_{\Gamma} \nabla \psi) - \psi (1 - \psi) \left( \frac{\nabla \psi}{ \nabla \psi } \right) \right]$	1	$\{v_{FS}\} - \langle \eta, e_{\Gamma} \rangle$
TAUX D'OCCURRENCE RESTREINT $\psi_r$	$f(\psi) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\psi - 0,5}{0,99} \right) \right]$	1	$\psi$
6+n <sub>sel</sub>	<p><b>TOTAL</b></p> <p><math>[v_r, v_z] = m / s ; [P] = kg / (m.s^2) ; [\phi] = 1 ; [T] = K ; [C_i] = kg_i / m^3</math></p> <p><math>[\psi_r] = 1 ; [\psi] = 1</math></p>	6+n <sub>sel</sub>	

Tableau II-6 : Grandeurs mises en jeu et leur modèle de calcul dans le modèle de cristallisation sur parois froides

Grandeur calculée	Modèle de calcul	Unité	Grandeurs, Variables et Paramètres ASSOCIES
<b>Termes des cinétiques liés à une espèce « i »</b>			
$\dot{m}_{V,i}^N$	Masse de nuclei créée par unité de temps et unité de volume : $\frac{\partial m_{V,i}^N}{\partial t} = \left( a_i^N \exp\left(-\frac{E_i^N}{RT}\right) [b_i^N S_{V_o} + c_i^N K_{V,i}] \Delta C_i^{n_i^N} \right) \text{ pour } (C_i > C_{sat,i} \text{ et } [b_i^N S_{V_o} + c_i^N K_{V,i}] > 0)$	kg/(m <sup>3</sup> .s)	$\{K_{V,i}, \Delta C_i, C_{sat,i}, S_{V_o}\}$ $[C_i, T, f]$ $\langle a_i^N, b_i^N, c_i^N, E_i^N, n_i^N, R \rangle$
$\dot{m}_{V,i}^G$	Masse de cristaux créée par unité de temps et unité de volume : $\frac{\partial m_{V,i}^G}{\partial t} = \left( a_i^G \exp\left(-\frac{E_i^G}{RT}\right) [b_i^G S_{V_o} + c_i^G K_{V,i}] \Delta C_i^{n_i^G} \right) \text{ pour } (C_i > C_{sat,i})$	kg/(m <sup>3</sup> .s)	$\{K_{V,i}, \Delta C_i, C_{sat,i}\}$ $[C_i, T] - \langle a_i^G, b_i^G, c_i^G, E_i^G, n_i^G, S_{V_o}, R \rangle$
$\Delta C_i$	Sursaturation : $\left[ \frac{C_i}{10^{-6} \rho_{Na}} \right] - C_{sat,i}$	ppm	$\{\rho_{Na}, C_{sat,i}\}$ $[C_i]$
$C_{sat,i}$	Concentration à la saturation : $10^{\left[ a_{sat,i} - \frac{b_{sat,i}}{T} \right]}$	ppm	$[T] - \langle a_{sat,i}, b_{sat,i} \rangle$
$K_{V,i}$	Masse cumulée par unité de volume : $(m_{V,i}^N)^{1/3} \cdot (m_{V,i}^N + m_{V,i}^G)^{2/3}$	kg / m <sup>3</sup>	$\{m_{V,i}^N, m_{V,i}^G\}$
$m_{V,i}^N$	Masse totale de nuclei par unité de volume : $\int_0^t \dot{m}_{V,i}^N(u) du$	kg / m <sup>3</sup>	$\{\dot{m}_{V,i}^N\}$
$m_{V,i}^G$	Masse totale de cristaux par unité de volume : $\int_0^t \dot{m}_{V,i}^G(u) du$	kg / m <sup>3</sup>	$\{\dot{m}_{V,i}^G\}$
$S_{V_o}$	Surface volumique initiale à la nucléation : $\frac{\psi_r}{e_\Gamma}$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	$[\psi_r] \langle e_\Gamma \rangle$

Grandeur calculée	Modèle de calcul	Unité	Grandeurs, Variables et Paramètres ASSOCIES
<b>Termes des Equations Indépendantes</b>			
$q_v$	Sources volumiques : $\phi \rho_{Na} \vec{g} [1 - \beta_{Na} (T - T_{PF})] - \left[ \phi \frac{\mu_{Na}}{k_{pa}} \vec{v} \right]$	kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>2</sup> )	$\{\rho_{Na}, \mu_{Na}, k_{pa}\}$ $[\phi, T, v_r, v_z] - \langle g, \beta_{Na}, T_{PF} \rangle$
$\bar{\bar{\tau}}$	Tenseur des contraintes surfaciques : $\left( -P \bar{\bar{I}} + \bar{\bar{\tau}} \right)$ avec $\bar{\bar{I}}$ le tenseur unité	kg/(m.s <sup>2</sup> )	$\left\{ \bar{\bar{\tau}} \right\}$ $[P]$
$\bar{\tau}$	Tenseur des contraintes de viscosité : $[\tau_{ij}] = \left[ \mu_{Na} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \right]$ avec x coordonnée spatiale	kg/(m.s <sup>2</sup> )	$\{\mu_{Na}\}$ $[v_r, v_z]$
$(\rho_c)_p$	$\phi (\rho_c)_p + \sum_{i=1}^{n_{sel}} \alpha_i (\rho_c)_i$	J/(m <sup>3</sup> .K)	$\{\rho_{Na}, c_{pNa}, \alpha_i\}$ $[\phi]$
$\alpha_i$	Fraction d'occupation de l'espèce cristallisée « i » : $\frac{1}{\rho_i} \int_0^t (\dot{m}_{V,i}^N(u) + \dot{m}_{V,i}^G(u)) du$	-	$\{\dot{m}_{V,i}^N, \dot{m}_{V,i}^G\}$ $\langle \rho_i \rangle$
$\lambda_{eff}$	Conductivité thermique effective : $\phi \lambda_{Na} + \sum_{i=1}^{n_{sel}} \alpha_i \lambda_i$	W/(m.K)	$\{\lambda_{Na}\}$ $\langle \lambda_i \rangle$
$D_{i,eff}$	Coefficient de diffusion effectif : $\frac{\phi D_i}{\omega}$	m <sup>2</sup> /s	$\{D_i\}$ $[\phi] - \langle \omega \rangle$

$v_{FS}$	Vitesse de front de cristallisation : $\begin{cases} \left  \frac{\partial \phi}{\partial t} \right _{\lim} & \text{pour } \left\langle \left  \frac{\partial \phi}{\partial r} \right  = \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_{\lim} \right\rangle \\ 0 & \text{pour } \left\langle \left  \frac{\partial \phi}{\partial r} \right  < \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_{\lim} \right\rangle \end{cases}$	m/s	$[\phi] - \left\langle \left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_{\lim} \right\rangle$
$k_{pa}$	Perméabilité du dépôt : $\begin{cases} \text{pour } \phi > 99,5, 10^4 m^2 \\ \text{pour } \phi < 99,5, \left[ \chi \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \right] \end{cases}$	m <sup>2</sup>	$[\phi] - \langle \chi \rangle$

Grandeur calculée	Modèle de calcul	Unité	Grandeurs, Variables et Paramètres ASSOCIES
<b>Propriétés physico-chimiques</b>			
$\rho_{Na}$	Masse volumique du sodium : $1037,1 - 0,268T$	kg / m <sup>3</sup>	[T]
$\mu_{Na}$	Viscosité du sodium : $\left[ 0,089e^{\left( \frac{770}{T-273,15} \right)} \right] * 10^{-3}$	kg/(m.s)	[T]
$c_{pNa}$	Capacité calorifique massique du sodium : $\left[ 1,436 - 5,8.10^{-4}(T - 273,15) + 4,6.10^{-7}T^2 \right] * 10^{-3}$	J/(kg.K)	[T]
$\lambda_{Na}$	Conductivité thermique du sodium : $\left[ 0,918 - 0,0005 T \right] * 10^{-2}$	W/(m.K)	[T]
$D_{H^-}$	Coefficient de diffusion : $e_{\Gamma} * \zeta$	m <sup>2</sup> /s	$\langle e_r, \zeta \rangle$
12+10 n <sub>sel</sub>	<b>TOTAL</b>		

Tableau II-7 : Paramètres mis en jeu dans le modèle de cristallisation sur parois froides

<b>PARAMETRES CALCULES</b>	<b>EXPRESSIONS – VALEURS - DONNEES</b>	<b>Unité</b>	<b>Paramètres ASSOCIES</b>
<b>Dépôt sur parois</b>			
<b>Propriétés géométriques</b>			
$e_{\Gamma}$	Epaisseur de l'interface diffuse : <i>donnée à évaluer</i>	m	
$\eta$	Vitesse de réajustement : <i>donnée à évaluer</i>	m/s	
$\omega$	Tortuosité : 1	-	
$\left(\frac{\partial \phi}{\partial r}\right)_{crit}$	Profil de porosité critique avant progression du dépôt : <i>donnée à évaluer</i> ou $\left(\frac{1-\phi_{paroi}}{e_{\Gamma}}\right)$	1/m	$\langle \phi_{paroi} \rangle$
$\phi_{paroi}$	Porosité de paroi à atteindre avant que le dépôt ne puisse grossir : <i>donnée à évaluer</i>	-	
$\chi$	Coefficient de perméabilité : $10^{-4}$	m <sup>2</sup>	



<b>PARAMETRES CALCULES</b>	<b>EXPRESSIONS – VALEURS - DONNEES</b>	<b>Unité</b>	<b>Paramètres ASSOCIES</b>
<b>Sodium Na</b>			
<b>Propriétés géométriques</b>			
$\beta_{Na}$	Coefficient de dilatation du sodium : 2,418.10 <sup>-4</sup>	1/K	
<b>Générales</b>			
R	Constante des gaz parfait : 8,314	J/(mol.K)	
g	Accélération de la pesanteur : 9,81	m/s <sup>2</sup>	
T <sub>PF</sub>	Température du point froid : <i>donnée d'entrée</i>	K	
<b>Cristaux</b>			
$\sigma_{SO}$	Rapport des surfaces sphère/octaèdre : 1,182	-	
$\gamma$	Rapport de surface du cristal qui peut grossir : 7/8	-	

<b>PARAMETRES CALCULES</b>	<b>EXPRESSIONS – VALEURS - DONNEES</b>	<b>Unité</b>	<b>Paramètres ASSOCIES</b>
<b>Hydruure de Sodium NaH</b>			
<b>Propriétés physiques</b>			
$\rho_{NaH}$	Masse volumique : 1360	kg/m <sup>3</sup>	
$c_{pNaH}$	Capacité thermique massique : 1875	J/(kg.K)	
$\lambda_{NaH}$	Conductivité thermique : <i>non trouvée (prise égale à <math>\lambda_{Na_2O}=1,09</math>)</i>	W/(m.K)	
$M_{NaH}$	Masse molaire : 0,024	kg/mol	
$\Delta h_{fu,NaH}^o$	Chaleur latente de fusion : 56,44.10 <sup>3</sup> avec NaH corps pur	J/mol	
$\sigma_{M,NaH}$	Rapport des masses hydrogène/hydruure de sodium : 0,0417	kg <sub>H<sup>-</sup></sub> / kg <sub>NaH</sub>	
$\zeta$	Coefficient de transport : 6.10 <sup>-6</sup>	m/s	
<b>Termes liés aux cinétiques</b>			
$a_{NaH}^N$	Constante de vitesse pour la nucléation : $\frac{ko_{NaH}^N}{\sigma_{M,NaH}}$	kg <sub>NaH</sub> /(ppm <sup>n<sup>N</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	$\langle ko_{NaH}^N, \sigma_{M,NaH} \rangle$
$ko_{NaH}^N$	Constante de vitesse de nucléation : <i>donnée confidentielle</i>	kg <sub>H<sup>-</sup></sub> /(ppm <sup>n<sup>N</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	
$a_{NaH}^G$	Constante de vitesse généralisée pour la nucléation : $\frac{ko_{NaH}^G}{\sigma_{M,NaH}}$	kg <sub>NaH</sub> /(ppm <sup>n<sup>G</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	$\langle ko_{NaH}^G, \sigma_{M,NaH} \rangle$
$ko_{NaH}^G$	Constante de vitesse de croissance : <i>donnée confidentielle</i>	kg <sub>H<sup>-</sup></sub> /(ppm <sup>n<sup>G</sup></sup> m <sup>2</sup> .s)	
$b_{NaH}^N$	Valeur booléenne de surface : 1	-	

Chapitre II : Développement des modèles de cristallisation sur garnissage et sur parois froides

$b_{NaH}^G$	Valeur booléenne de surface : 0	-	
$c_{NaH}^N$	Surface recouverte (négative) par unité de masse pour la nucléation : $-\frac{3}{4} \left[ \frac{\sigma_{SO}}{r_{n,NaH} \rho_{NaH}} \right] = -652$	$m^2 / kg_{NaH}$	$\langle \sigma_{M,NaH}, \sigma_{SO}, r_{n,NaH}, \rho_{NaH} \rangle$
$c_{NaH}^G$	Surface offerte à la croissance par unité de masse : $3 \left[ \frac{\sigma_{SO} \gamma}{r_{n,NaH} \rho_{NaH}} \right] = 2281$	$m^2 / kg_{NaH}$	$\langle \sigma_{M,NaH}, \sigma_{SO}, \gamma, r_{n,NaH}, \rho_{NaH} \rangle$
$r_{n,NaH}$	Rayon critique du nuclei d'hydrure de sodium : $1.10^{-6}$ ( <i>hypothèse imposée</i> )	m	
$E_{NaH}^N$	Energie d'activation de nucléation : $-450.10^3$	J/mol	
$E_{NaH}^G$	Energie d'activation de croissance : $-43,6.10^3$	J/mol	
$n_{NaH}^N$	Ordre de nucléation : 10	-	
$n_{NaH}^G$	Ordre de croissance : 2	-	
$a_{sat,NaH}$	Ordonnée à l'origine de la corrélation de Wittingham : 6,467	-	
$b_{sat,NaH}$	Coefficient directeur de la corrélation de Wittingham : 3023	K	
12+ 22 n <sub>sel</sub>	<b>TOTAL</b>		

### II.3 Conclusion: Cristallisation sur garnissage ou en paroi, deux modèles d'évolution de porosité

---

Quel que soit le support de cristallisation adopté, garnissage ou parois froides, les deux modèles de purification développés font appel aux notions spécifiques aux milieux poreux. La porosité du milieu résulte de l'équation de conservation de la masse sur la phase solide, couplée aux autres lois de conservation (énergie, espèces et quantité de mouvement). Son évolution au cours du temps rend compte du remplissage du piège froid.

Par ailleurs, le modèle de cristallisation sur paroi soulève une problématique de suivi d'interface. Il est en effet nécessaire de localiser le dépôt formé afin de rendre compte du caractère hétérogène de la nucléation des impuretés. La méthode de suivi d'interface adoptée correspond au modèle d'interface diffuse. Cette méthode représente toute séparation de phases, non pas comme une surface rigoureusement plate, mais comme une interface diffuse. Ceci permet d'incorporer de manière naturelle tous les phénomènes que l'on peut rencontrer lors d'une transformation de phase. Le modèle introduit ainsi une variable supplémentaire qui détermine en tout point l'état du système. Elle prend une valeur constante dans les zones correspondantes à la phase de sodium liquide et à la phase cristalline. Au sein de l'interface diffuse, cette variable présente une évolution rapide de type hyperbolique.

Pour ce modèle de cristallisation sur paroi, l'interface diffuse a été définie comme la zone de nucléation des impuretés. Ceci permet de rendre compte du phénomène de nucléation comme moteur de la cristallisation puisqu'il n'y a pas de croissance sans nucléation préalable. La vitesse de remplissage de l'interface diffuse traduit la vitesse de progression du dépôt formé. Les valeurs que prend la variable du modèle de l'interface diffuse sont imposées à 0 en phase sodium liquide et 1 en phase cristalline. Son évolution hyperbolique entre 0 et 1 au sein de l'interface diffuse, traduit directement la part cristalline offerte à la nucléation des impuretés et donc sa surface volumique. Ainsi, le couplage de cette nouvelle variable avec la cinétique de nucléation impose une nucléation hétérogène au sein d'une zone à écoulement libre, dépourvue de garnissage. Cette variable est assimilée au taux d'occurrence de la croissance des cristaux, à savoir nulle en phase sodium et maximale en phase cristalline ; au sein de l'interface diffuse, la croissance est directement fonction de la masse des nuclei formés.

Une nouvelle loi de conservation est ainsi introduite. De nouvelles grandeurs sont définies telles que la zone de nucléation des impuretés, la vitesse de réajustement et le profil de porosité critique à atteindre avant progression du dépôt. Des hypothèses ont été posées afin d'alléger les calculs. Ces grandeurs sont alors définies comme des données d'entrée du modèle. Leurs valeurs sont identifiées à partir des résultats expérimentaux en termes de densité et épaisseur finales du dépôt formé sur parois froides.

Dans la suite de l'étude, ces modèles seront appliqués aux essais expérimentaux réalisés au CEA de Cadarache. La comparaison des résultats de simulation avec les tests maquettes ECRIN (Chapitre III) et EPINAR (Chapitre IV) permettront de valider le développement de ces modèles de purification, respectivement sur garnissage et parois froides.

Ces essais seront simulés via le logiciel Comsol Multiphysics® dans lequel sont implémentées les équations de conservation de masse, chaleur et espèces en milieu poreux, les équations relatives au modèle d'interface diffuse ainsi que les cinétiques de nucléation et de croissance.

### III. Validation du modèle de cristallisation d'oxyde et d'hydruure de sodium sur garnissage

---

Des études menées au CEA de Cadarache sur un piège froid expérimental étudié sur l'installation d'essai ECRIN ont permis d'établir les cinétiques de nucléation et croissance pour les deux impuretés l'oxyde et l'hydru de sodium. Ce chapitre présente l'application du modèle de cristallisation sur garnissage de ces deux impuretés sur la boucle expérimentale ECRIN. Les résultats obtenus par simulation seront comparés avec les résultats des essais expérimentaux réalisés par (Latgé 1981) et (Saint-Martin et Latgé 1988), en vue de la validation du modèle en termes de localisation et de masse d'impuretés déposée.

Le développement du modèle de cristallisation sur garnissage décrit les phénomènes de nucléation et croissance, la nucléation détermine l'apparition des premiers cristaux et donc la localisation des dépôts à venir. Ceci signifie qu'elle ne peut se réaliser, initialement, qu'au contact d'une surface étrangère à sa propre espèce. Une nucléation potentielle sur des cristaux déjà formés par croissance ne sera pas considérée dans ce modèle, même si on ne peut exclure ce phénomène, qui n'est toutefois pas apparu déterminant lors des observations, dans les conditions opératoires choisies pour ces essais.

Cette dernière supposition n'aura cependant pas d'incidence significative sur les résultats, le but étant d'évaluer une masse globale cristallisée dans chacun des éléments de volume et non de représenter l'aspect des dépôts sur une échelle microscopique (croissance dendritiques, recouvrement ou non des couches inférieures des cristaux, points critiques du fil de laine d'acier : Figure III-1)



*Figure III-1 : Croissance d'un cristal isolé au niveau de la courbure d'un fil de laine d'acier (Latgé 1981)*

### III.1 Cristallisation sur garnissage : expériences ECRIN

Le piège froid installé sur l'installation d'essai ECRIN, dénommée ensuite « boucle ECRIN », est un piège dit longitudinal, car l'écoulement s'effectue selon le sens longitudinal ; il ne possède pas de remontée centrale (Figure III-2). Il est cependant doté d'une zone isotherme, à la température du point froid, afin d'évaluer son impact sur l'efficacité de purification de l'impureté en présence. Deux pièges froids sont installés en parallèle : la température d'entrée du sodium et la concentration en oxygène ou hydrogène sont donc identiques pour les deux composants.

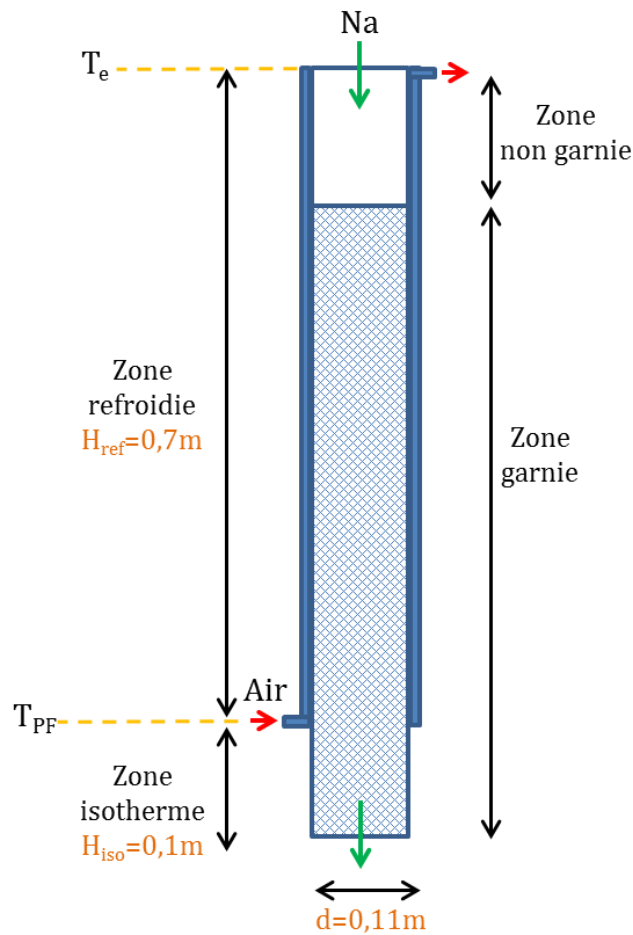


Figure III-2 : Architecture du piège ECRIN

Le garnissage est constitué de tampons de laine d'acier tricotée. Les cinétiques de cristallisation de l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ , intégrant les phénomènes de nucléation et de croissance, ont été identifiées à partir des résultats expérimentaux réalisés sur ECRIN (Latgé 1981). La même méthodologie a été appliquée pour l'établissement des cinétiques de cristallisation de l'hydruure de sodium (Latgé et Saint-Martin 1986).

Dans le cas où le piège possède plusieurs zones garnies et non garnies, les cinétiques de cristallisation seront uniquement assignées au domaine du garnissage. En effet, des phénomènes de nucléation homogène au sein du sodium de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{NaH}$  n'ont jamais été mis en évidence expérimentalement, pour les conditions d'essais de purification.

### III.2 La cristallisation de l'oxyde de sodium

Huit essais ont été réalisés suivant quatre configurations (Figure III-3). Ces dernières diffèrent par la hauteur du garnissage, sa densité, les températures d'entrée et de point froid et la vitesse de refroidissement (fonction des températures et du débit de sodium). Ces valeurs sont données dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: Conditions opératoires des différents essais ECRIN

	Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 4	
Numéro test Na <sub>2</sub> O	1,1	1,2	2,1	2,2	3,1	3,2	4,1	4,2
Hauteur garnissage [cm]	10	70	60	60	10	10	60	60
Sv garnissage [cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]	7,78	7,78	4,32	3,20	8,54	3,41	6,76	6,76
Température en entrée [°C]	212	212	210	210	214	208	202	250
Température de point froid [°C]	151	152	149	149	146	148	161	123
Température de saturation [°C]	180	180	180	180	180	180	180	180
Débit [L/h]	50	50	54	51	55	51	50	50
Durée [h]	166	166	258	258	146	168	168	168

- **Essai 1 :**

Les deux tests de l'Essai 1 diffèrent par la hauteur de garnissage. Le premier test présente un garnissage uniquement en zone isotherme (forte sursaturation engendrée à l'entrée du garnissage) alors que le deuxième test présente un garnissage en zone refroidie (faible sursaturation).

- **Essai 2 :**

Les deux tests de l'Essai 2 diffèrent par la densité du garnissage, ce dernier étant situé en zone refroidie.

- **Essai 3 :**

Les deux tests de l'Essai 3 diffèrent également par la densité du garnissage, ce dernier étant situé en zone isotherme (soit pour une sursaturation importante à son entrée).

- **Essai 4 :**

Les deux tests de l'Essai 4 diffèrent par la vitesse de refroidissement imposée.



La concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  entrante est constante et correspond à une température de saturation de  $180^\circ\text{C}$  pour chacun des essais, soit 7,2 ppm selon la loi de solubilité de Noden. Les tests de remplissage réalisés par (Latgé et Saint-Martin 1986) ont été analysés visuellement : ainsi les auteurs ont, d'une part, observé la sursaturation requise pour avoir les premiers nuclei, et, d'autre part, mesuré en divers points la masse d'oxyde ou d'hydruure de sodium déposée par unité de surface de garnissage. La validation du modèle va donc être effectuée successivement sur les deux paramètres précédemment évoqués.

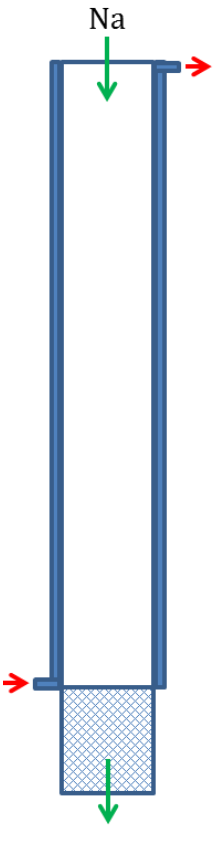
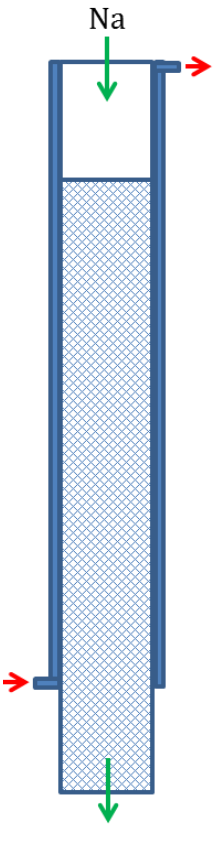
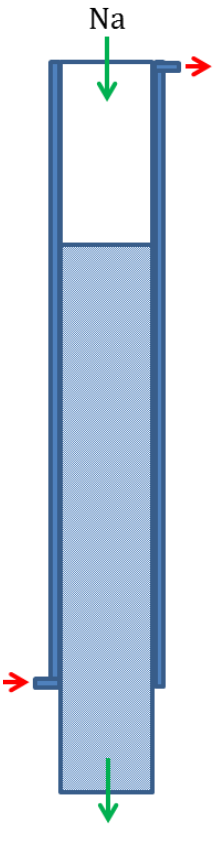
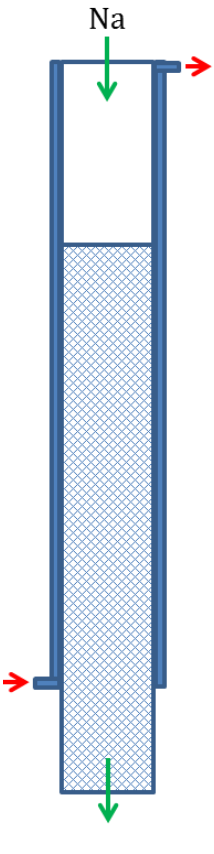
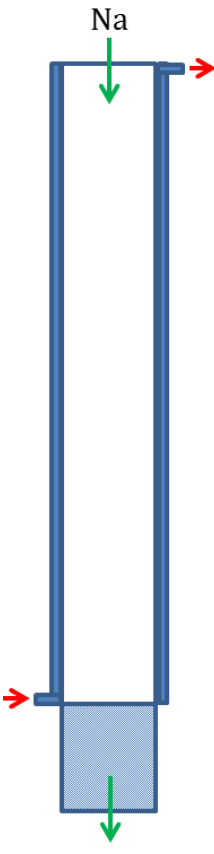
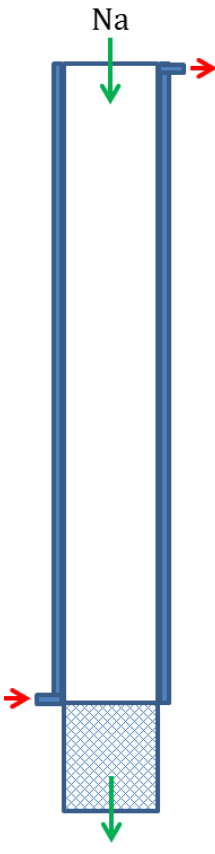
					
<p>Test 1.1 ECRIN Hauteur de garnissage 10 cm</p>	<p>Test 1.2 ECRIN Hauteur de garnissage 70 cm</p>	<p>Test 2.1 ECRIN Surface volumique garnissage <math>4,32 \text{ cm}^2/\text{cm}^3</math></p>	<p>Test 2.2 ECRIN Surface volumique garnissage <math>3,20 \text{ cm}^2/\text{cm}^3</math></p>	<p>Test 3.1 ECRIN Surface volumique garnissage <math>8,54 \text{ cm}^2/\text{cm}^3</math></p>	<p>Test 3.2 ECRIN Surface volumique garnissage <math>3,41 \text{ cm}^2/\text{cm}^3</math></p>

Figure III-3 : Représentation des différentes architectures de piège froid

### III.2.1 Validation du modèle suivant les sursaturations obtenues expérimentalement

Un des objectifs les plus importants du modèle est qu'il puisse représenter correctement la localisation des impuretés ; pour cela il doit donc décrire correctement la sursaturation engendrée pour chacune des conditions de purification données. Pour rappel, la largeur de la zone métastable est fonction de nombreux paramètres tels que la vitesse de refroidissement, la concentration en entrée, la surface volumique du garnissage et sa répartition au sein du piège.

Pour rappel, la température en paroi correspond à la température de refroidissement, imposée comme condition limite du système. En effet, le modèle du piège froid n'est pas couplé à un modèle annexe représentant le fonctionnement du système de refroidissement. Le profil de température imposé correspond au profil expérimental évalué par le biais de thermocouples disposés en paroi du côté sodium.

Afin de vérifier l'adéquation des zones de cristallisation entre les résultats expérimentaux et de simulation, les Essais 1 et 4 sont considérés. Les tests de l'Essai 1 diffèrent sur la répartition du garnissage tandis que les tests de l'Essai 4 diffèrent sur le refroidissement en paroi.

#### III.2.1.1 Influence de la disposition du garnissage : Essai n°1

La Figure III-4 représente les sursaturations (écart à la température de saturation) nécessaires à l'apparition des premiers nuclei sur garnissage, obtenues expérimentalement. Pour le test 1-1 (schéma de gauche de la Figure III-4), la sursaturation maximale, obtenue à l'entrée du garnissage, est fixée par la localisation de l'entrée du garnissage. Ces essais ont confirmé que l'oxyde de sodium ne pouvait cristalliser que sur garnissage.

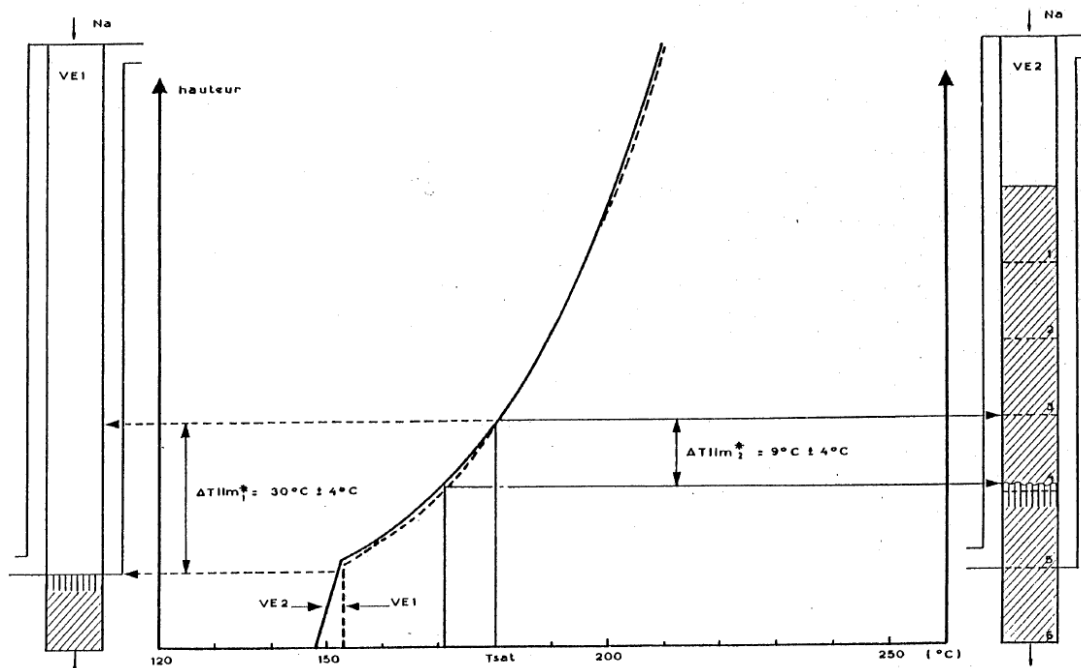


Figure III-4 : Détermination la zone de sursaturation nécessaire à la cristallisation observée expérimentalement lors de l'Essai 1 (ici « \* » réfère à la sursaturation)

Les Figure III-5 et Figure III-8 représentent les profils axiaux de concentrations, moyennées radialement, au cours du temps pour les 2 essais, T1.1 et T1.2 respectivement. L'intersection d'un profil avec la courbe de saturation  $C_{sat}$  permet de déterminer la zone saturée du piège en impuretés.

Les Figure III-6 et Figure III-9 représentent les profils axiaux de masse déposée (mg) par  $cm^2$  de fil d'acier, moyennées radialement, au cours du temps tandis que les Figure III-7 et Figure III-10 représentent les profils de masse cristallisées sur garnissage ( $mg/(cm^2 \text{ de fil})$ ) au bout du temps imparti ( $t=166h$ ).

Ces courbes permettent ainsi d'évaluer la zone de sursaturation, par localisation des premiers cristaux, pour chacun des tests de l'Essai 1 ; à noter cependant, que la zone de saturation du test T1.1 est imposée par la géométrie du piège.

Le Tableau III-2 compare ces résultats aux données expérimentales. Il apparaît que le modèle identifie avec une bonne adéquation les zones de dépôts.

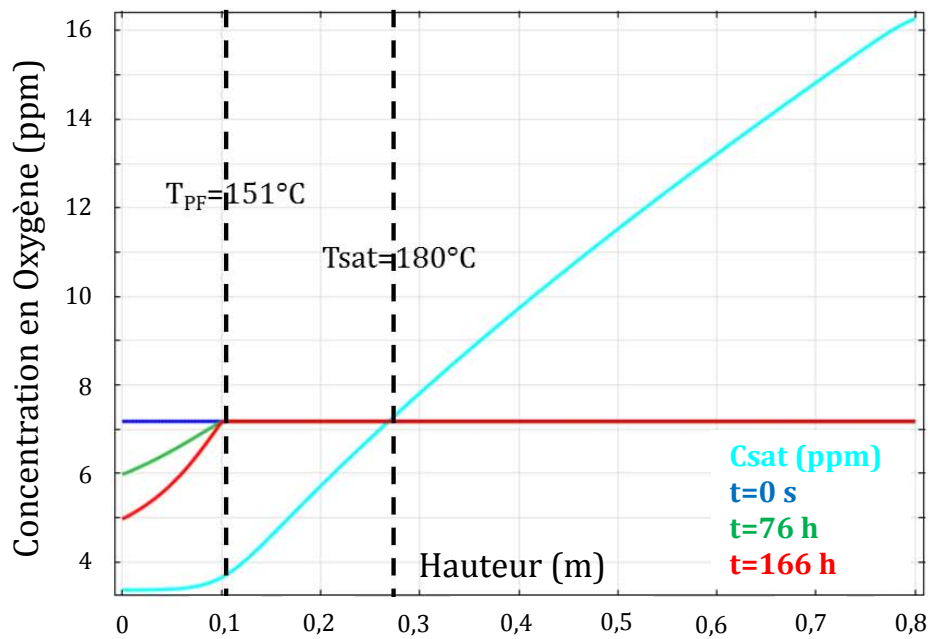


Figure III-5 : T1.1  
Profil de Concentration  
d'Oxygène (ppm)

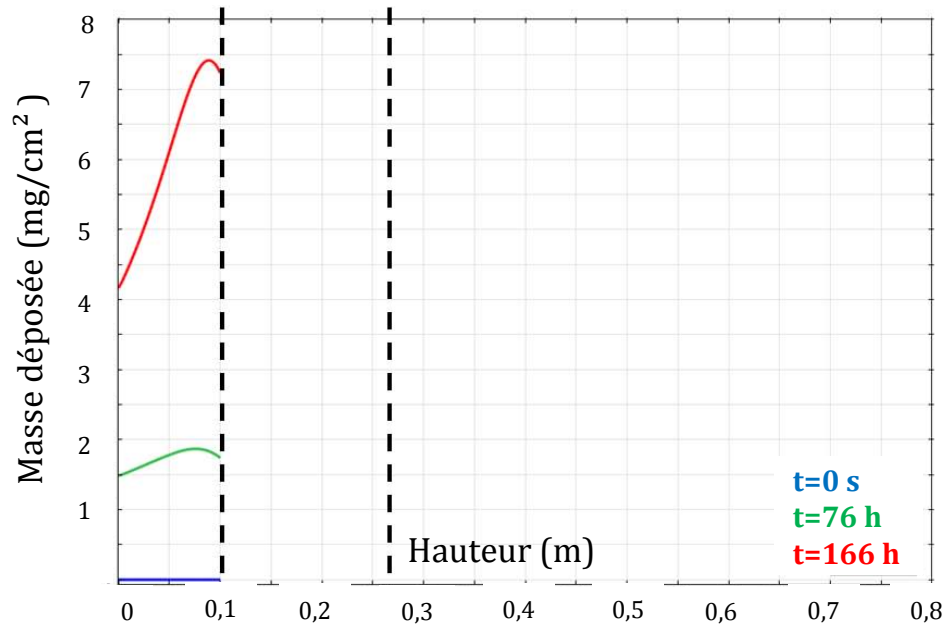


Figure III-6 : T1.1  
Profil de Masse  
cumulée déposée  
(mg/cm<sup>2</sup>)  
par surface de fil

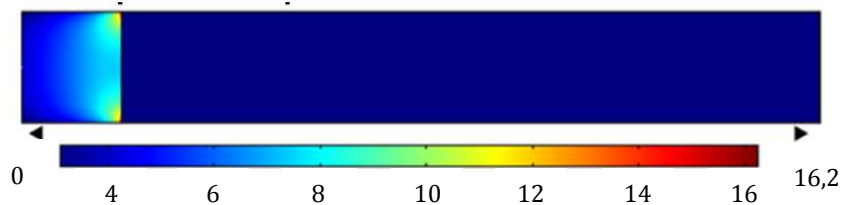


Figure III-7 : T1.1  
Masse d'oxyde de  
sodium  
mg/cm<sup>2</sup> de fil  
(pour zone garnie)

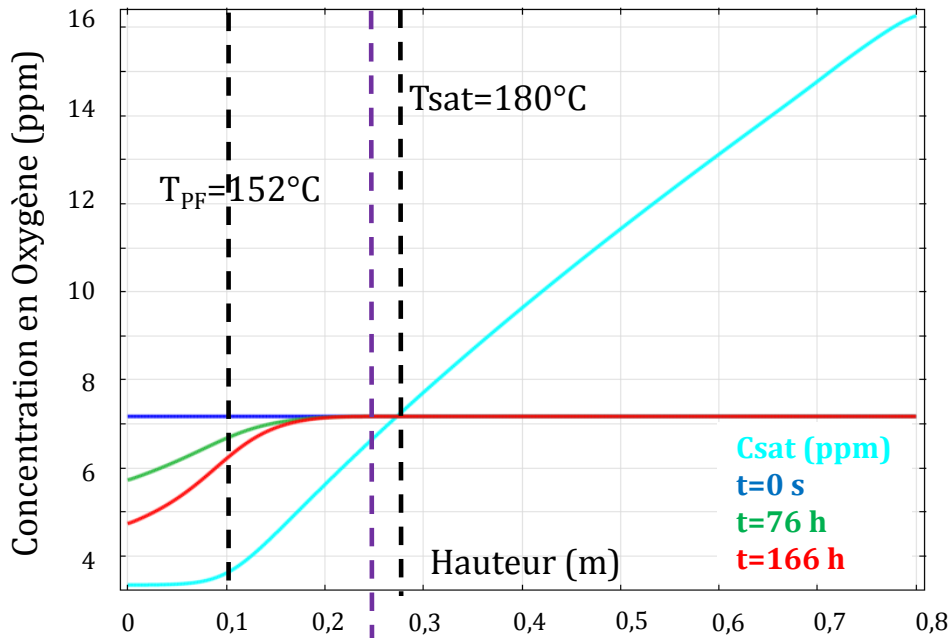


Figure III-8 : T1.2  
Profil de Concentration  
d'Oxygène (ppm)

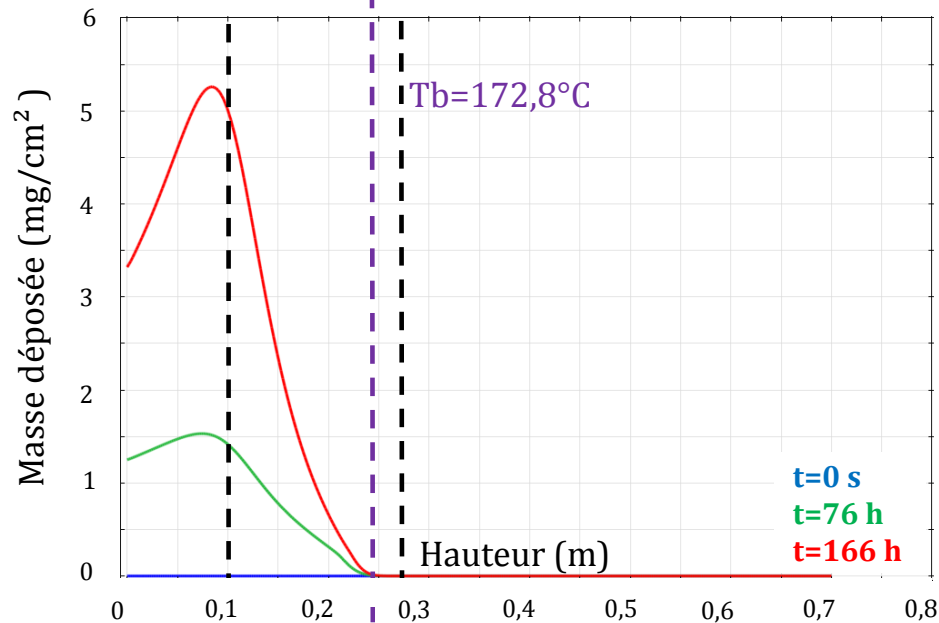


Figure III-9 : T1.2  
Profil de Masse  
cumulée déposée  
( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )  
par surface de fil

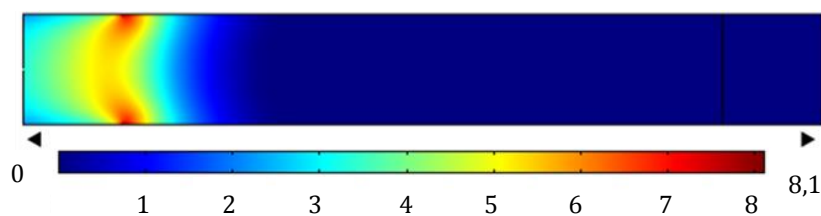


Figure III-10 : T1.2  
Masse d'oxyde de  
sodium  
 $\text{mg}/\text{cm}^2$  de fil  
(pour zone garnie)

Les essais expérimentaux ainsi que les calculs de simulation mettent en évidence une zone métastable, dans laquelle la cinétique de nucléation est négligeable bien que la température soit inférieure à la température de saturation. Cet écart de température est comparé pour l'essai 1 entre les mesures expérimentales et la simulation.

Tableau III-2 : Comparaisons « expérimental/simulation » des zones métastables pour les tests de l'Essai1

	Expérimental		Simulation	
	Test 1.1	Test 1.2	Test 1.1	Test 1.2
Sursaturation T(°C)	30 ± 4	9 ± 4	29	7,2
Sursaturation z(cm)	19,3	8,6	19,3	5,9

A noter que pour le test T1.1, correspondant à une zone refroidie sans garnissage, la sursaturation engendrée est bien plus importante que celle engendrée dans le test T1.2. Ainsi, et comme observé par C. Latgé, un « gâteau » d'impuretés cristallisées se forme dès l'entrée du garnissage de la zone isotherme. Ce mécanisme a bien été décrit par le modèle. A l'opposé, le dépôt d'impuretés du test T1.2 se fait graduellement, tout accroissement de la sursaturation par refroidissement étant réduit par l'abaissement de la concentration due à la formation de cristaux.

### III.2.1.2 Influence de la vitesse de refroidissement : Essai n°4

La Figure III-11 représente les sursaturations nécessaires à l'apparition des premiers nuclei pour deux profils de vitesse de refroidissement.

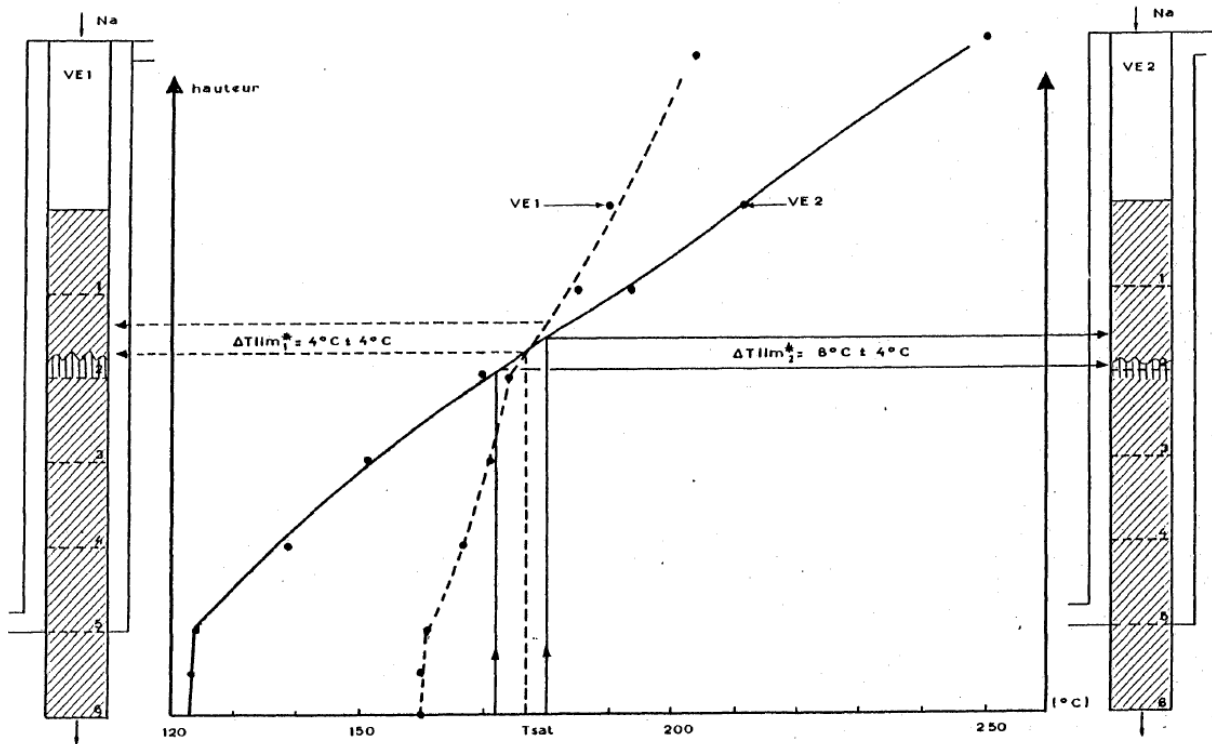


Figure III-11 : Détermination de la sursaturation nécessaire à la cristallisation observée expérimentalement de l'Essai 4 (ici « \* » réfère à la sursaturation)

Les Figure III-12 et Figure III-15 représentent les profils axiaux de concentrations, moyennées radialement, au cours du temps, pour les essais T4.1 et T4.2 respectivement. Les Figure III-13 et Figure III-16 représentent les profils de masse (mg) déposée par cm<sup>2</sup> de fil d'acier, au cours du

temps tandis que les Figure III-14 et Figure III-17 représentent les profils axiaux de masse cristallisées sur garnissage ( $\text{mg}/(\text{cm}^2 \text{ de fil})$ ) au bout du temps imparti ( $t=168\text{h}$ ).

Le Tableau III-3 compare ces résultats aux données expérimentales. A nouveau, le modèle identifie avec une bonne adéquation l'apparition des dépôts.

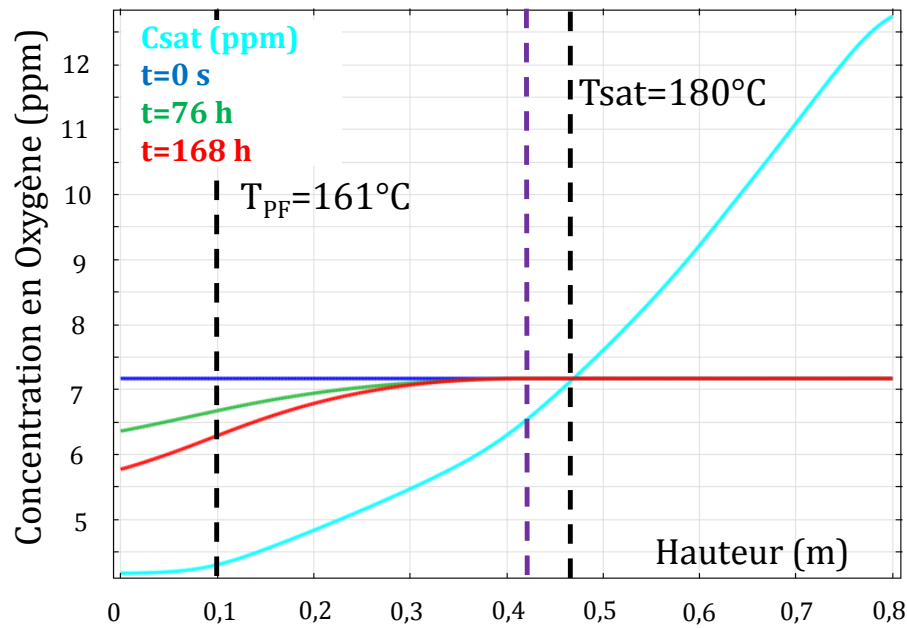


Figure III-12 : T4.1  
Profil de Concentration  
d'Oxygène (ppm)

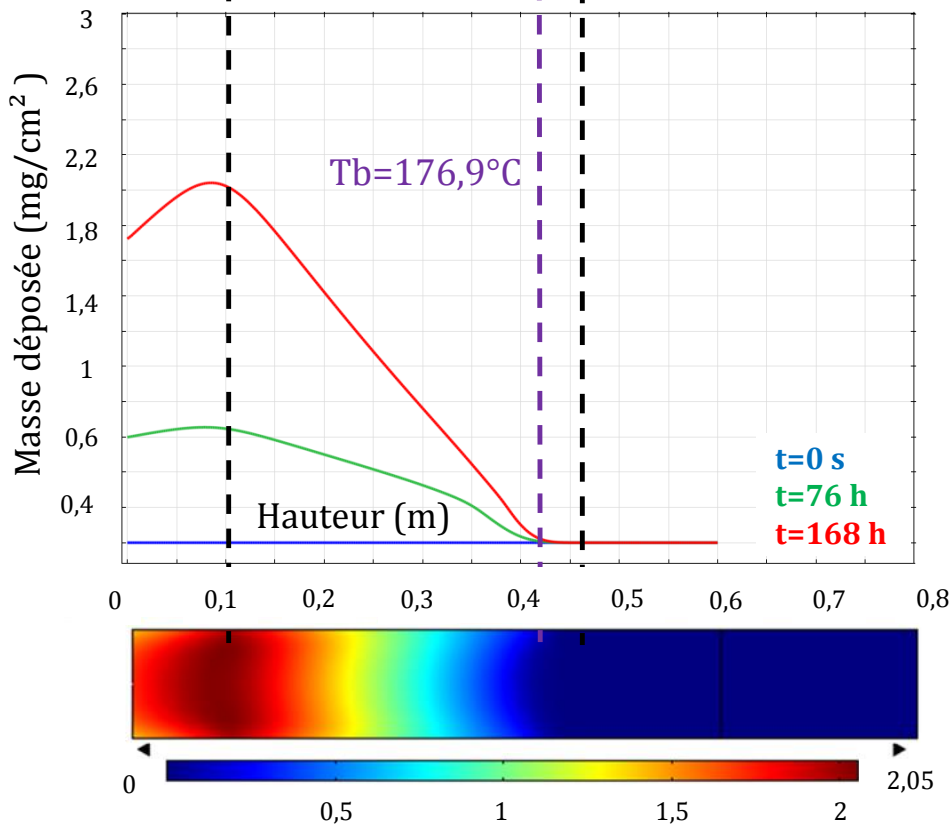


Figure III-13 : T4.1  
Profil de Masse  
cumulée déposée  
( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )  
par surface de fil

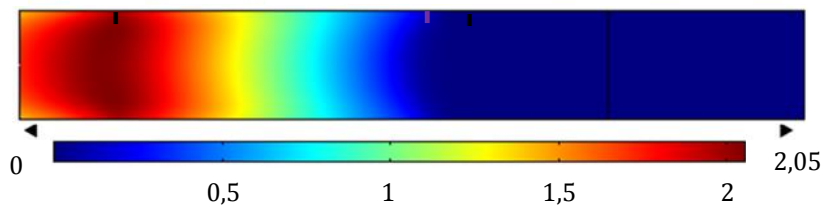


Figure III-14 : T4.1  
Masse d'oxyde de  
sodium  
 $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ de fil}$   
(pour zone garnie)



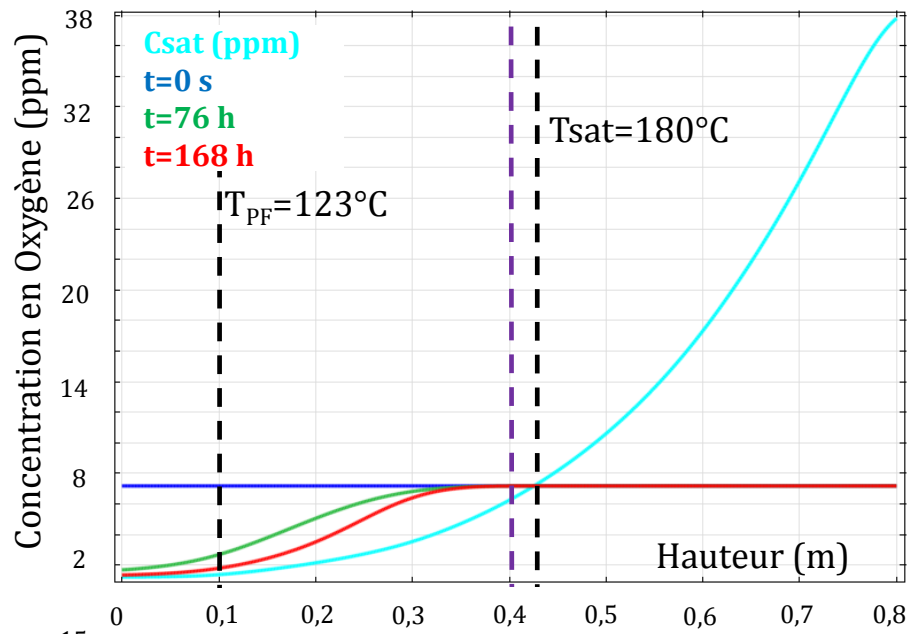


Figure III-15 : T4.2  
Profil de Concentration  
d'Oxygène (ppm)

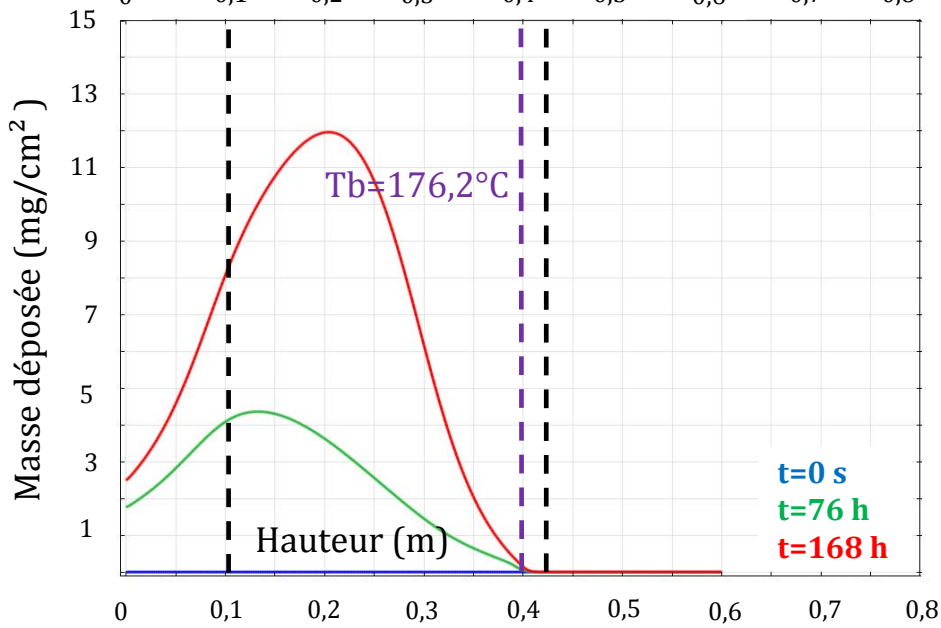


Figure III-16 : T4.2  
Profil de Masse  
cumulée déposée  
( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )  
par surface de fil  
le long du piège

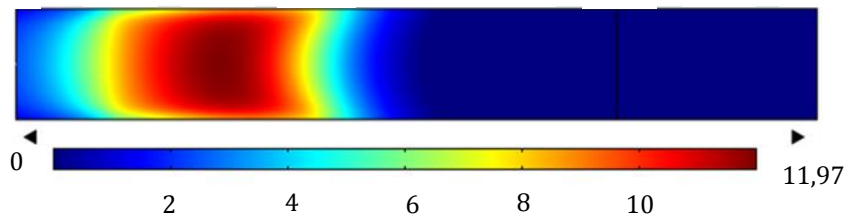


Figure III-17 : T4.2  
Masse d'oxyde de  
sodium  
 $\text{mg}/\text{cm}^2$  de fil  
(pour zone garnie)

Le dépôt du test 4.1 plus conséquent est dû à une plus forte nucléation induite par une plus forte vitesse de refroidissement.

Tableau III-3 : Comparaisons « expérimental/simulation » des zones métastables pour les tests de l'Essai4

	Expérimental		Simulation	
	Test 4.1	Test 4.2	Test 4.1	Test 4.2
Sursaturation T(°C)	4 ± 4	8 ± 4	3,1	3,8
Sursaturation z(cm)	3,2	3,2	4,3	1,9
Hauteur d'apparition des cristaux (m)	0,43	0,41	0,445	0,425

### III.2.2 Validation du modèle suivant les masses déposées

Non seulement le modèle se doit de représenter la bonne localisation des impuretés mais il doit également prédire la quantité d'impuretés retenue. Cette évaluation peut se baser sur deux critères que sont :

- L'évaluation du profil de masse retenue sur garnissage par échantillonnage sur le piège suivie d'une analyse chimique (Latgé 1981).
- L'évaluation du critère de l'efficacité par contrôle de la teneur en impureté sortante.

#### III.2.2.1 Analyse quantitative de la masse d'oxyde de sodium déposée

Un échantillon choisi de garnissage couvert de dépôts contient essentiellement de l'oxyde de sodium ainsi que du sodium qui a été retenu lors de la vidange. Une distillation moléculaire permet dans un premier temps d'éliminer la plus grande partie du sodium dans des conditions thermiques relativement douces. Dans un deuxième temps, on fait réagir de l'eau avec l'oxyde de sodium et le sodium résiduel, toujours sous très basse pression. Les deux réactions ainsi mises en jeu sont les suivantes :



La mesure de la pression créée par le dégagement d'hydrogène permet de déterminer la quantité résiduelle de sodium ainsi que celle de la soude formée suivant la réaction (III-2). Un dosage acidimétrique, réalisé avec de l'acide chlorhydrique, permet de calculer la quantité globale de soude. Ainsi, par différence des deux réactions, la quantité de soude produite par la réaction (III-1) est évaluée. Un bilan permet alors de calculer la quantité d'oxyde de sodium déposée. L'incertitude relative sur cette mesure est inférieure à 7% (Latgé 1981). Un exemple est présenté en annexe (A.III.1)

Pour ce cas d'étude de masse déposée, le test T2.1 de l'Essai 2 servira de point de validation expérimental/simulation. La Figure III-18 représente la répartition des dépôts d'oxyde de sodium au sein du piège, pour le test T2.1.

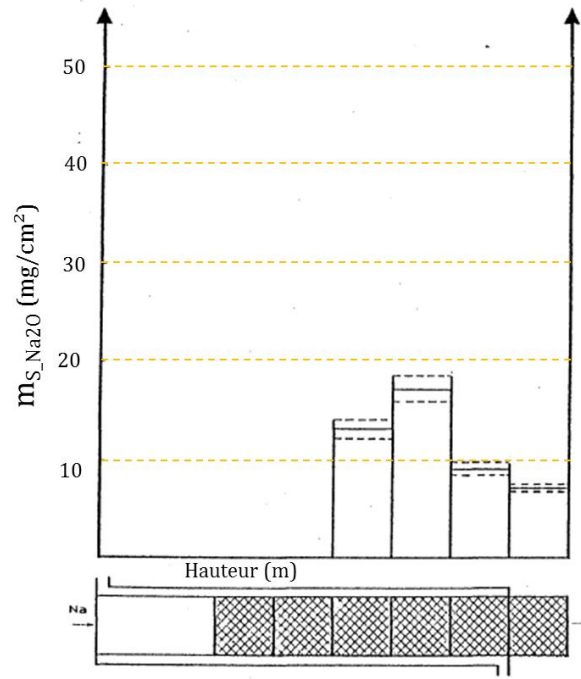


Figure III-18 : Répartition de la masse des impuretés (mg/cm<sup>2</sup>) pour l'essai T2.1 de l'Essai 2

Pour obtenir les profils de masse déposée via les essais de simulation, les densités de masse des nuclei et cristaux issus des cinétiques de nucléation et croissance sont rapportés à la surface volumique du garnissage telles que :

$$m_S \text{ [mg / cm}^2\text{]} = 100 \frac{(m_V^N + m_V^G) \text{ [kg / m}^3\text{]}}{Sv \text{ [m}^2 \text{ / m}^3\text{]}} \quad (III-3)$$

Afin d'obtenir une meilleure comparaison des résultats, ceux-ci sont moyennés radialement sur une hauteur de 10 cm (Figure III-19). Cependant, les débits choisis imposeront des profils de température et donc de masse déposée certainement plus paraboliques (dans le sens radial).

Les Figure III-19 et Figure III-20 comparent les profils de masse expérimental/simulation d'impuretés d'oxyde de sodium déposées par cm<sup>2</sup> de fil d'acier obtenus en fin d'essai (t=258h). On peut observer un écart entre les valeurs de masse déposées au point de dépôt pour lequel la sursaturation est maximale ( $z_{\text{exp}}=0,25$  m et  $z_{\text{sim}}=0,1$  m) ainsi qu'une différence de répartition de cette masse.

En effet, bien que les premiers cristaux apparaissent, Figure III-19 et Figure III-20, pour une même côte de piège ( $z=0,4$  m), la majorité de la masse se cristallise en partie basse du garnissage, soit aux alentours du point froid. Ceci signifie, pour le calcul de simulation, que le phénomène de croissance des cristaux tarde à venir et n'est pas assez rapide. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- Un profil thermique légèrement différent,
- Une sous-estimation de la phase de nucléation,
- Une sous-estimation de la cinétique de croissance,
- Une incertitude sur la mesure expérimentale.

En augmentant par exemple, la cinétique de croissance, on peut observer que la zone des dépôts maximale « remonte ». La Figure III-21 montre qu'un coefficient multiplicatif de l'ordre de 2,5 est nécessaire pour retrouver le profil expérimental en termes de localisation des impuretés et de leur quantité.

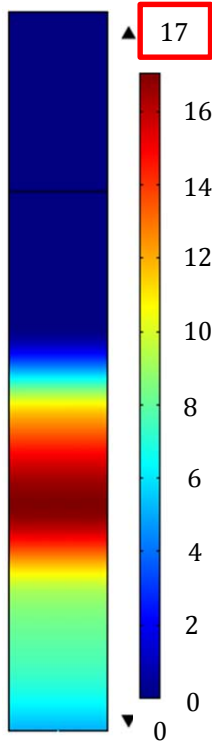


Figure III-19 : Données expérimentales

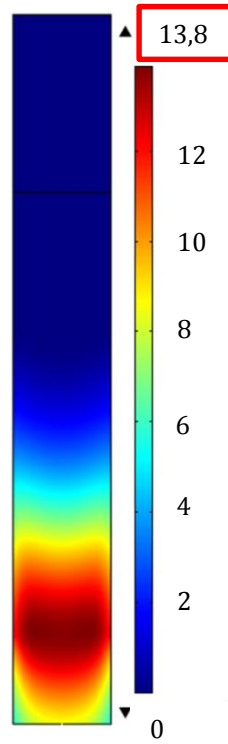


Figure III-20 : Simulation du test T2.1

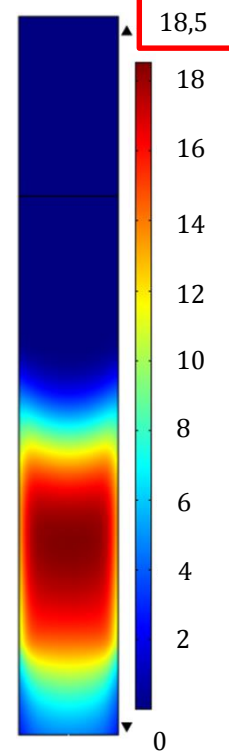


Figure III-21 : Simulation du test T2.1 avec  $\dot{m}_V^G \rightarrow 2,5 \dot{m}_V^G$

Profil de la masse déposée par  $\text{cm}^2$  de fil ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) en fin d'essai ( $t=258\text{h}$ )

Si la comparaison expérimental/simulation par évaluation de la masse déposée par analyse chimique ne permet pas la validation complète du modèle, il reste néanmoins la possibilité d'estimer indirectement cette masse déposée par une intégration en ligne des mesures de l'efficacité lors des tests. En effet, l'efficacité du piège indique indirectement la masse cristallisée via la mesure de concentration en sortie.

### III.2.2.2 Evaluation de la masse d'oxyde de sodium déposée par bilan matière établi par suivi de l'efficacité

L'efficacité exprime le rapport entre l'épuration maximale théorique et l'épuration réelle par l'intermédiaire de la mesure de la teneur en impureté en sortie du piège :

$$\varepsilon = \frac{C_e - C_s}{C_e - C_{sat}(T_{PF})} \quad (III-4)$$

Le seul moyen de connaître la teneur globale en impuretés dans un circuit est l'indicateur de bouchage (annexe A.III.2). Son principe repose sur la diminution de la solubilité d'une impureté avec l'abaissement de la température. Ce suivi peut être également effectué à l'aide de moyens spécifiques : oxygène-mètre ou hydrogène-mètre.

Si un point froid est créé dans une section rétrécie d'une canalisation en dérivation du circuit principal, l'impureté vient se déposer sur les parois, au niveau de la section rétrécie et provoque ainsi une diminution du débit. La température à laquelle se produit cette chute du débit est appelée température de bouchage. Lorsqu'il y a bouchage partiel, on peut fixer la température de manière à ce que le débit reste quasi stable : il n'y a ni précipitation ni dissolution : cette température est donc voisine de la température de saturation, avec une précision de l'ordre de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Pour cette évaluation de la masse par suivi de l'efficacité, les calculs de validation seront basés sur des essais hypothétiques, simulés par C. Latgé, avec le modèle phénoménologique qui lui a servi à établir les cinétiques. Ces essais étaient destinés à estimer dans un domaine opératoire plus large l'influence de :

- la surface volumique de garnissage,
- la vitesse de refroidissement,
- la disposition du garnissage,

sur le mode de remplissage des pièges froids. Dans ce qui suit, ces essais seront dénommés « expérimentaux » dans la mesure où ils reposent sur le modèle utilisé pour l'estimation des paramètres cinétiques.

Afin de faciliter la comparaison des résultats, trois points singuliers sont définis. Le début de purification (DP), la transition nucléation/croissance ( $T_{N/G}$ ) ainsi que la fin de purification (FP) :

- Le début de purification correspond approximativement à  $t=3\text{h}$ ,
- La transition Nucléation/Croissance correspond au point minimal de la courbe,
- La fin de purification correspond au temps final de la durée de l'essai respectif ( $t=100\text{h}$ ).

La Figure III-22 décrit ces différentes zones selon le profil de l'efficacité obtenu au cours de l'essai, en fonction du temps.

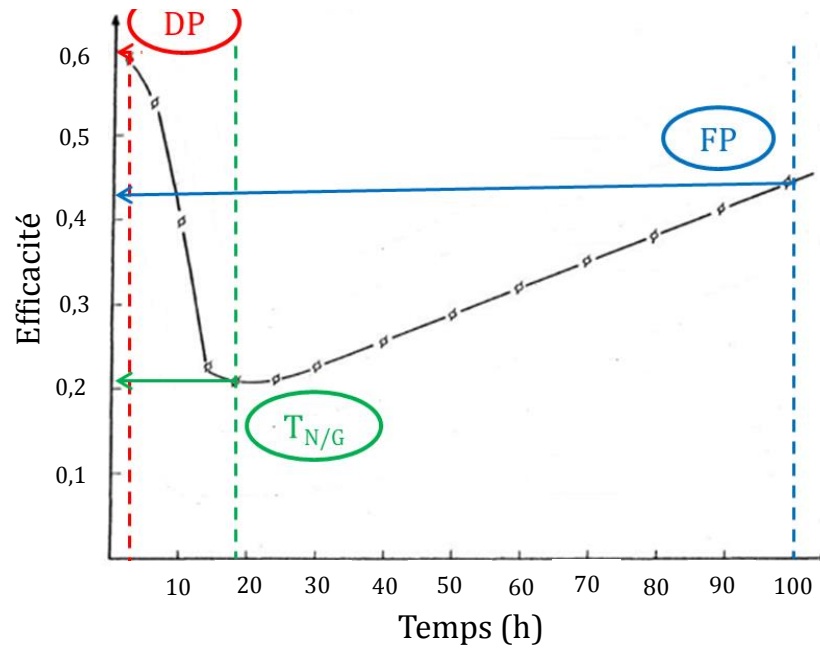


Figure III-22 : Définition des zones DP- $T_{N/G}$ -FP

#### III.2.2.2.1 Influence de la surface volumique de garnissage

Afin d'évaluer l'impact de la surface volumique offerte à la cristallisation sur garnissage, des essais de simulation ont été réalisés pour les conditions de purification présentées dans le Tableau III-4. La configuration de piège adoptée est précisée par la Figure III-23.

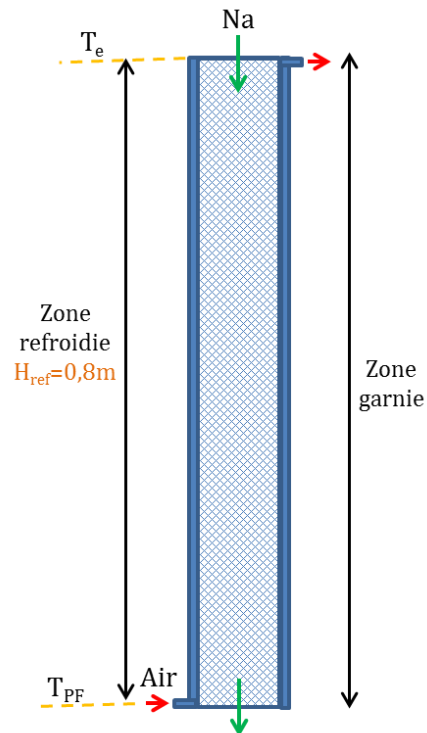


Figure III-23 : Géométrie du piège pour les essais relatifs à l'influence de la surface volumique

Tableau III-4 : Conditions de purification pour essais relatifs à l'influence de la surface volumiques

Impureté	Oxygène
T entrée	202,5 °C
T saturation	180 °C
T point froid	150 °C
Débit	50 L/h
Refroidissement	Supposé linéaire
Surface volumique	[1,831-12,814] cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Durée	100 h
H refroidissement	0,8 m
H isotherme	0 m
H garnie	0,8 m

La Figure III-24 représente les efficacités obtenues par calcul à l'aide du modèle phénoménologique et les cinétiques de références établies par C. Latgé pour les cas tests faisant varier la surface volumique de garnissage sur l'intervalle de 1,831 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> à 12,814 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. On distingue clairement qu'une surface plus importante favorise le dépôt d'oxyde de sodium.

Ces courbes mettent bien en évidence les deux phénomènes que sont (Latgé1981) :

- Une diminution de l'efficacité en début de purification en raison de la compétition entre la nucléation et la croissance. La croissance n'est pas assez significative pour compenser cette diminution due à la réduction du nombre de sites disponibles et à la diminution de la sursaturation. La purification se fait principalement par nucléation.
- Une augmentation de l'efficacité quasi linéairement en fonction du temps, essentiellement par croissance. La cinétique de ce phénomène est en effet directement liée à la surface offerte à la cristallisation. La purification ne se fait pratiquement plus que par croissance.

Ces évolutions ont été validées qualitativement par des suivis d'efficacités expérimentales. Afin de simplifier l'analyse des résultats, nous appellerons les courbes présentées en Figure 25 courbes « expérimentales », même s'il s'agit de résultats de simulation réalisés avec le modèle phénoménologique de C. Latgé.

La Figure III-25 représente les courbes d'efficacité obtenues par simulation dans les mêmes conditions de purification et géométriques. Leurs évolutions semblent relativement bien correspondre aux essais « expérimentaux ». Pour confirmer ce fait, le Tableau III-5 renseigne les valeurs « expérimentales »/simulation d'efficacité en début de purification (DP), en phase de transition nucléation/croissance (T<sub>N/G</sub>) ainsi qu'en fin de purification (FP).

Tableau III-5 : Comparaison des valeurs d'efficacité de purification (%) pour essais relatifs à l'influence de la surface volumiques

<b>Sv(cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>« Expérimental »</b>			<b>Simulation</b>		
	<b>DP</b>	<b>T<sub>N/G</sub></b>	<b>FP</b>	<b>DP</b>	<b>T<sub>N/G</sub></b>	<b>FP</b>
1,831	35	6 (10h)	18	32.3	5,5 (11h)	16,2
4,576	53	15 (12h)	35	55.7	14,5 (13h)	34,2
7,322	60	21 (19h)	45	60.2	22,2 (19h)	45,2
10,068	63	28 (21h)	53	62.8	28,7 (23h)	52,3
12,814	65	32 (25h)	58	65.6	34,3 (25h)	57

Ainsi, d'après les valeurs reportées dans le Tableau III-5, les efficacités évaluées pour les phases de nucléation et de croissance sont en adéquation entre « expérience » et simulation.



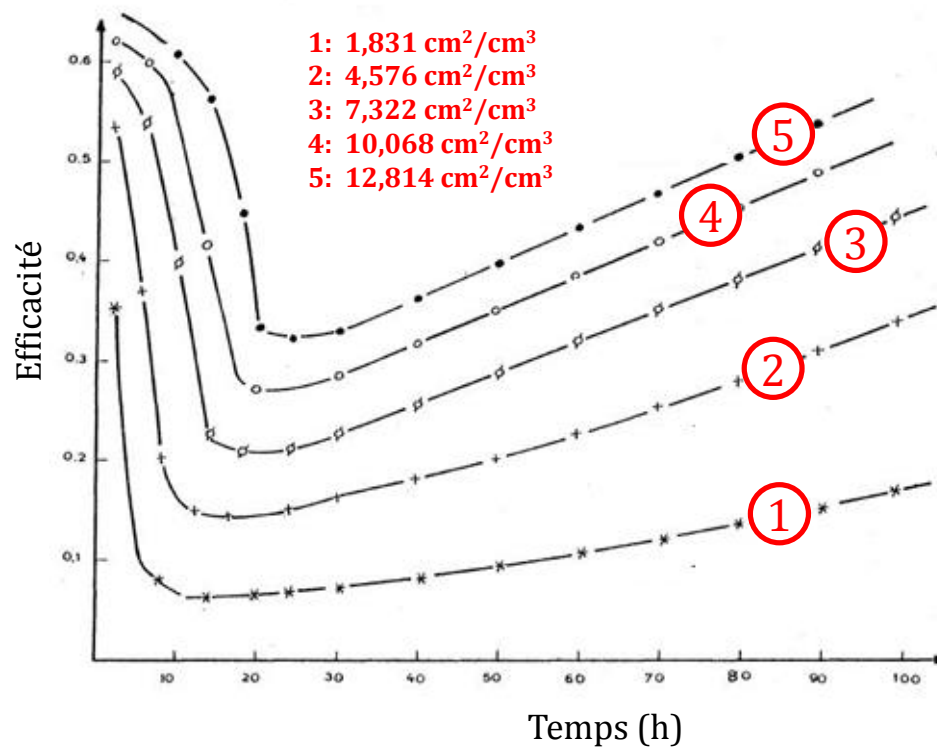


Figure III-24 : Efficacité de purification de Na<sub>2</sub>O obtenues par calcul à l'aide du modèle phénoménologique établi par C. Latgé pour différentes surfaces volumiques de garnissage

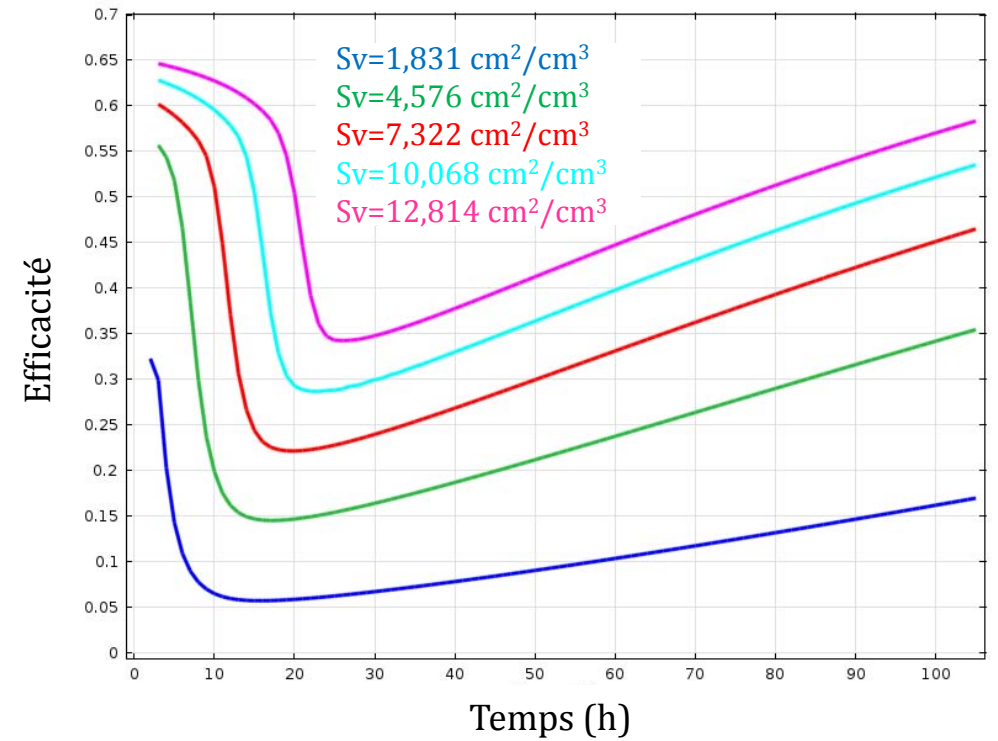


Figure III-25 : Efficacité de purification de l'oxyde de sodium, obtenues par simulation pour les essais relatifs à l'influence de la surface volumiques de garnissage

#### III.2.2.2 Influence de la vitesse de refroidissement au cours du temps

Afin d'évaluer l'impact du refroidissement en paroi, moteur de la cristallisation, des simulations ont été réalisées pour les conditions de purification présentées dans les Tableau II-6 et Tableau III-7. La configuration de piège adoptée est précisée par la Figure III-26.

Pour chaque simulation, la vitesse de refroidissement a été fixée indirectement en définissant la température du sodium en entrée du garnissage et celle au niveau du point froid et en supposant un profil de température linéaire en paroi. Les vitesses de refroidissement évaluées expérimentalement diffèrent très peu de celles obtenues par calcul (Tableau III-7).

*Tableau III-6 : Conditions de purification pour les essais relatifs à l'influence de différentes vitesses de refroidissement*

Impureté	Oxygène
Débit	50 L/h
Surface volumique	4,576 cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Durée	100 h

*Tableau III-7 : Données du refroidissement imposé en paroi*

Essai	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>T entrée (°C)</b>	218,2	210	214,5	230,2
<b>T saturation (°C)</b>	169,1	180	197,2	220,1
<b>T point froid (°C)</b>	120	150	180	210
<b>v<sub>ref</sub> expérimentale (°C/mn)</b>	13	7,94	4,57	2,67
<b>v<sub>ref</sub> de simulation (°C/mn)</b>	10,8	6,6	3,78	2,21

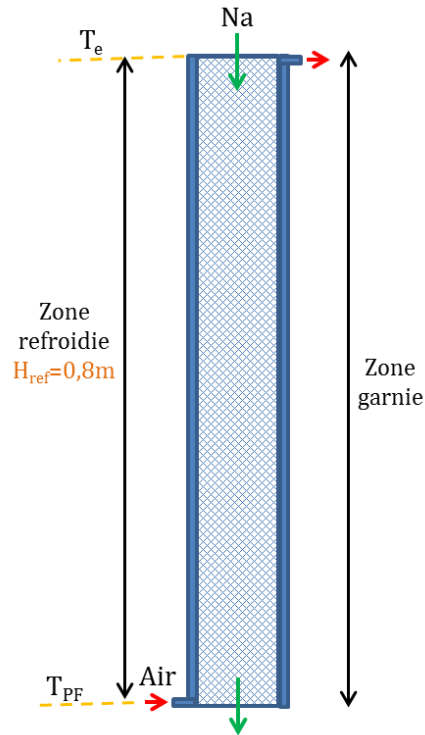


Figure III-26 : Géométrie ECRIN pour les essais de refroidissement

La Figure III-27 représente les efficacités obtenues « expérimentalement » pour les simulations faisant varier la vitesse de refroidissement en paroi de 2,67 °C/mn à 13 °C/mn.

La Figure III-28 représente les courbes d'efficacité obtenues par simulation dans les mêmes conditions de purification et de géométrie. De nouveau, leurs évolutions semblent relativement cohérentes avec les résultats antérieurs.

Le Tableau III-8 renseigne les valeurs expérimentales/simulation d'efficacités en début de purification (DP), en phase de transition nucléation/croissance ( $T_{N/G}$ ) ainsi qu'en fin de purification (FP).

Tableau III-8 : Comparaison des valeurs d'efficacité de purification (%) pour des essais à différentes vitesses de refroidissement

Refroidissement	« Expérimental »			Simulation		
	DP	$T_{N/G}$	FP	DP	$T_{N/G}$	FP
13 °C/mn	66	27 (10h)	61 (50h)	66	26,2 (10h)	55 (50h)
7,94 °C/mn	55	13 (15h)	30	54	12,9 (17h)	31,1
4,57 °C/mn	40	6 (25h)	10	41	6,2 (30h)	9
2,67 °C/mn	25	/	5	30,2	/	3,4

Les valeurs présentées dans le Tableau III-8 montrent à nouveau que les efficacités évaluées pour les phases de nucléation et de croissance sont en adéquation entre « expérience » et simulation.

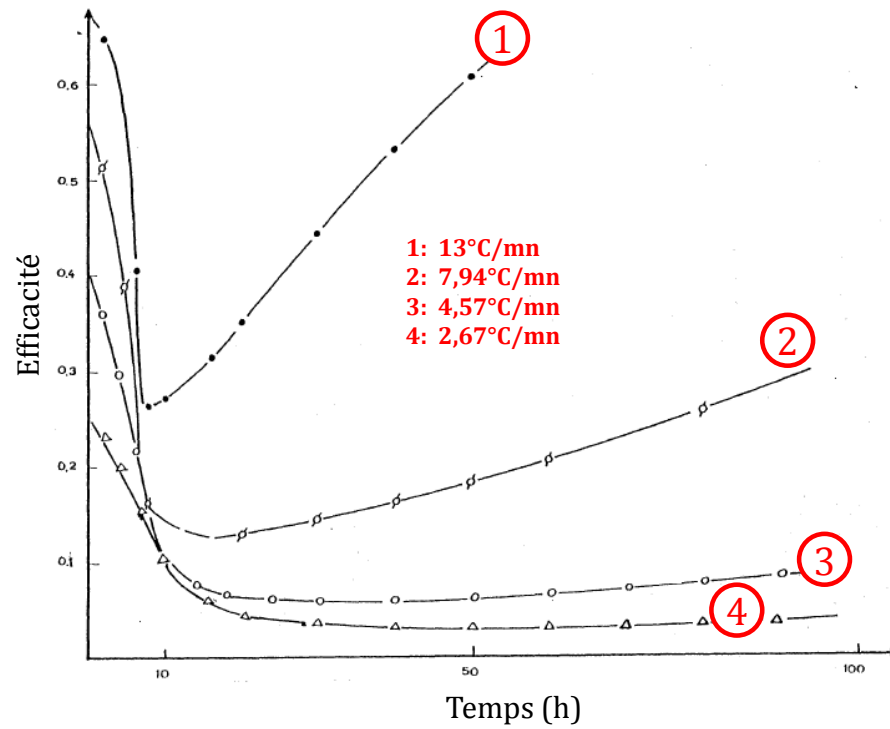


Figure III-27 : Influence de la vitesse de refroidissement sur les efficacités de purification de  $\text{Na}_2\text{O}$  (« Expérience »)

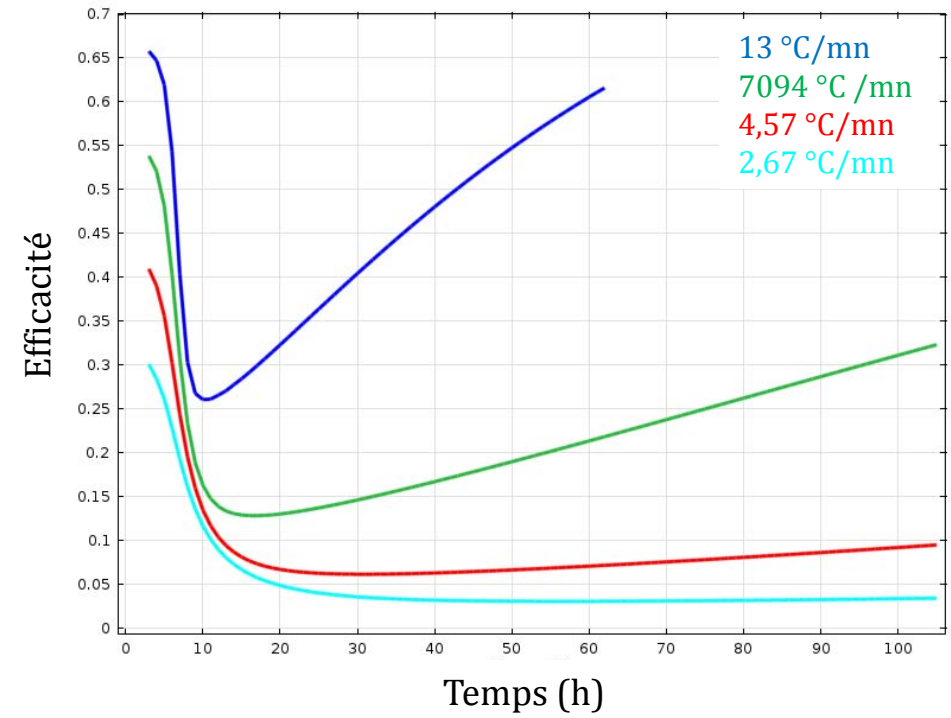


Figure III-28 : Influence de la vitesse de refroidissement sur les efficacités de purification de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Simulation)

### III.2.2.2.3 Influence de la disposition du garnissage

Afin d'évaluer l'impact de la disposition du garnissage sur la purification du sodium, des simulations sont réalisées par (Latgé 1981) pour les conditions de purification présentées dans le Tableau III-9. Les configurations de piège adoptées sont précisées par la Figure III-29.

La Figure III-30 représente les efficacités obtenues « expérimentalement » pour différentes dispositions du garnissage, à savoir en zone de refroidissement et/ou en zone isotherme.

Tableau III-9 : Conditions de purification pour les essais de différentes dispositions de garnissage

Impureté	Oxygène
T entrée	202,5 °C
T saturation	180 °C
T point froid	150 °C
Débit	50 L/h
Refroidissement	Supposé linéaire
Surface volumique	4,576 cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Durée	100 h

La Figure III-31 représente les courbes d'efficacité obtenues par simulation dans les mêmes conditions de purification et géométriques. Le Tableau III-10 renseigne les valeurs « expérimentales »/simulation d'efficacité en début de purification (DP), en phase de transition nucléation/croissance ( $T_{N/G}$ ) ainsi qu'en fin de purification (FP).

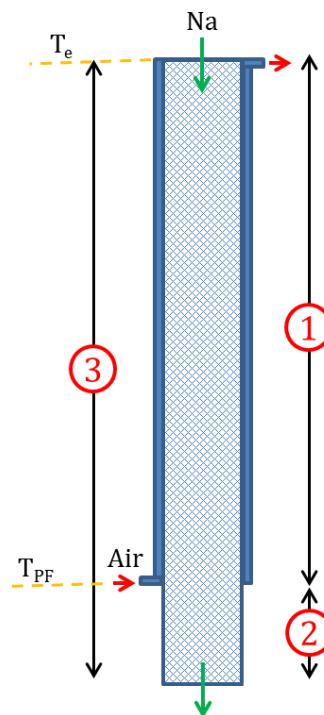


Figure III-29 : Géométrie ECRIN pour les essais de garnissage

Si les évolutions des courbes pour des dispositions de garnissage en zones de refroidissement ainsi que pour les deux zones refroidies et isotherme semblent relativement bien correspondre, il n'en est rien pour la courbe d'efficacité obtenue pour un garnissage en seule zone isotherme. Pour cette dernière, il semblerait que le phénomène de croissance ne soit pas assez rapide. En revanche, le phénomène de nucléation est plutôt bien représenté étant donné que les temps de transition nucléation/croissance sont quasi-identiques.

*Tableau III-10 : Comparaison des valeurs d'efficacité de purification (%) pour différentes dispositions de garnissage*

Refroidissement	Expérimental			Simulation		
	<i>DP</i>	<i>T<sub>N/G</sub></i>	<i>FP</i>	<i>DP</i>	<i>T<sub>N/G</sub></i>	<i>FP</i>
Zone Refroidie	57	13 (18h)	32	54	13 (17h)	32,4
Zone Isotherme	79	12 (5h)	52	56	7,7 (6h)	39,2
Zones Ref et Iso	64	20 (14h)	50	66,2	20 (14h)	52,5

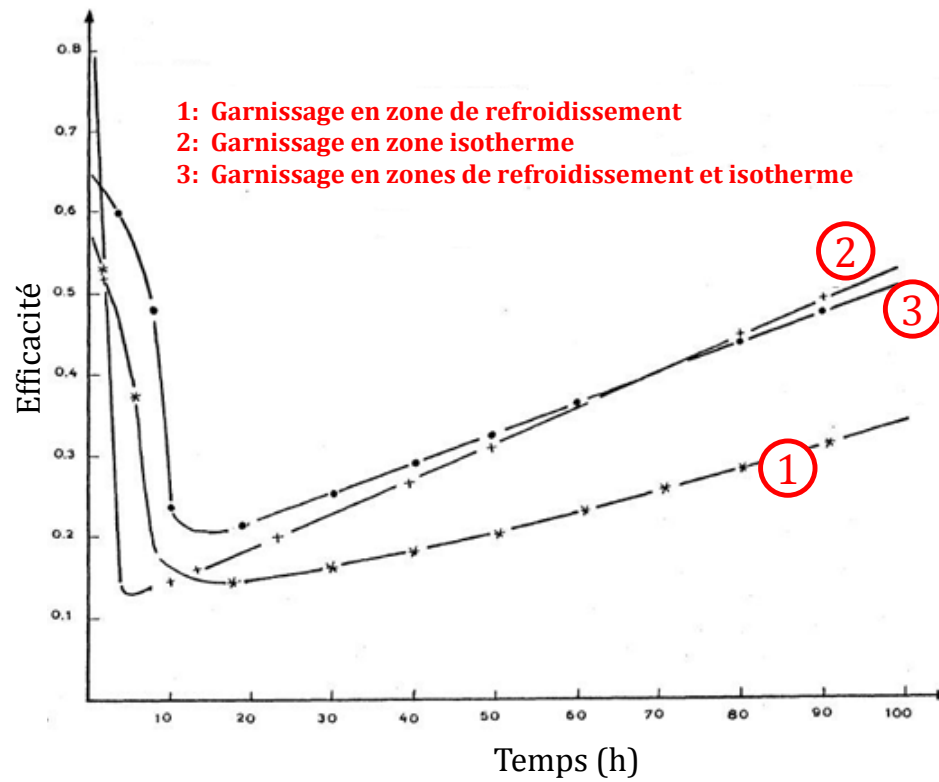


Figure III-30 : Influence de la disposition du garnissage sur les efficacités de purification de Na<sub>2</sub>O («expérience »)

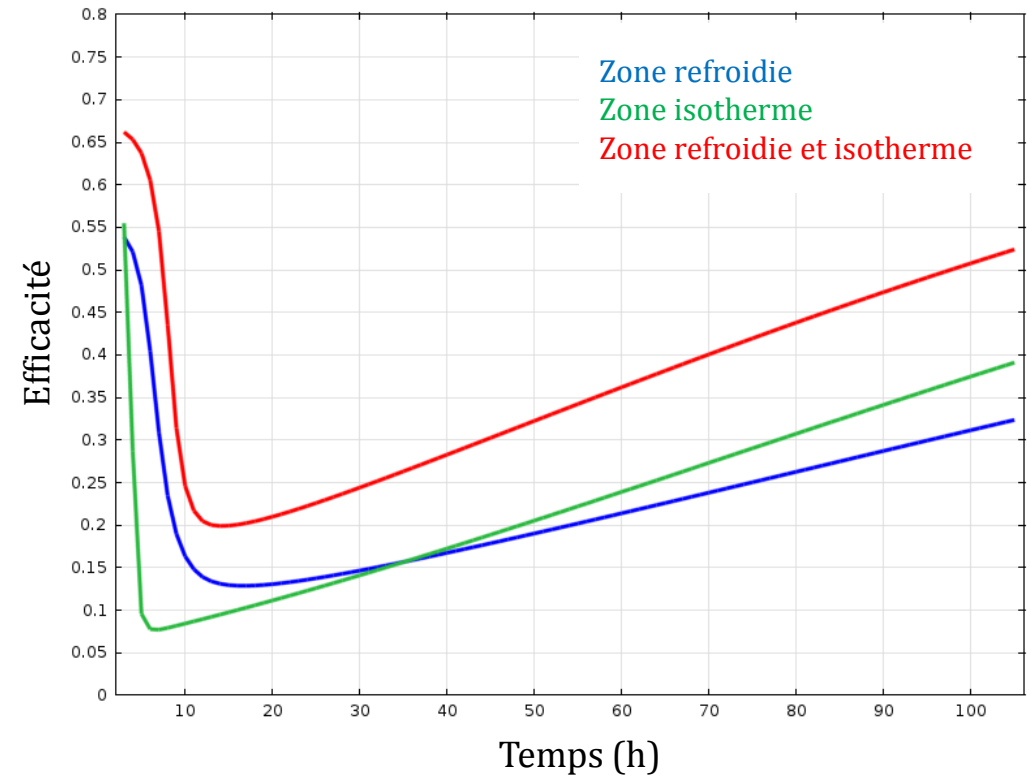


Figure III-31 : Influence de la disposition du garnissage sur les efficacités de purification de Na<sub>2</sub>O (Simulation)

### III.2.3 Analyse critique du modèle de cristallisation de l'impureté Na<sub>2</sub>O sur garnissage

La validation du modèle de cristallisation de l'oxyde de sodium sur garnissage se base sur les deux critères essentiels que sont la localisation des dépôts d'une part et la quantité de masse cristallisée d'autre part.

Les Essais 1 et 4 ont permis d'établir une bonne correspondance des zones métastables de sursaturation engendrées suivant les différentes conditions imposées (hauteur du garnissage, vitesse de refroidissement). Le modèle permet ainsi de prédire les zones utiles du garnissage, à savoir les zones où se déposent les impuretés cristallisées. Les essais d'efficacité et celui du test 2 permettent d'appréhender la quantité de masse d'oxyde de sodium déposée.

Si la comparaison avec les essais d'efficacité semblent concluante, il n'en est rien avec celle de l'essai 2, pour lequel la remontée de la cinétique de croissance s'avère sous-estimée. A noter qu'il ne s'agit cependant que d'un seul point de comparaison. Bien que ces deux méthodes déterminent avec plus ou moins de marge d'erreur l'épuration de la boucle, les cinétiques de cristallisation ont été déterminées via le code de simulation phénoménologique établi par C. Latgé. Il est donc légitime de se référer en premier lieu à ces essais pour juger de la validation du modèle de cristallisation sur garnissage.

Cependant, d'après la comparaison des Figure III-30 et Figure III-31, le modèle ne représente pas correctement l'efficacité dans le cas où la cristallisation n'a lieu que sur garnissage disposé en zone isotherme. Par rapport aux autres essais, celui-ci traduit une sursaturation plus importante en entrée du garnissage. Or d'après les hypothèses émises par C. Latgé pour établir les cinétiques de nucléation et croissance (annexe A.II.1), le rayon critique des nuclei  $r_n$  est supposé indépendant de la sursaturation et pris égal à 1 $\mu$ m. Ce terme intervient dans l'expression des surfaces volumiques offertes à la nucléation et à la croissance:

$$Sv_i^N(t) = [Sv_0 - \frac{3}{4} (\frac{\sigma_{so}}{r_n \rho_i}) K_v(t, T)] \quad (III-5)$$

$$Sv_i^G(t) = [3 (\frac{\sigma_{so}}{r_n \rho_i}) K_v(t, T)] \quad (III-6)$$

Néanmoins, ce rayon critique est inversement proportionnel à la sursaturation engendrée (annexe A.III.3). Il en résulte que pour une sursaturation plus élevée, le rayon des nuclei est plus faible et la surface offerte à la nucléation décroît ainsi plus rapidement ; le phénomène de croissance est alors plus rapide.

L'hypothèse simplificatrice d'un rayon critique indépendant de la sursaturation permettrait non seulement d'expliquer le retard accumulé de l'efficacité, lié à la cinétique de croissance, Figure III-31, mais également de justifier la différence des profils de masse de l'essai 2 obtenus Figure III-19 et Figure III-20. Cette dernière pouvant être rectifiée par une cinétique de croissance 2,5 fois plus rapide comme proposé dans le paragraphe III.2.2.1.



### III.3 La cristallisation de l'hydruure de sodium

Saint-Martin et Latgé ont expérimenté la cristallisation de l'hydruure de sodium sur garnissage pour des conditions de purification similaires (Tableau III-1) à celles de l'oxyde de sodium sur le piège ECRIN (Latgé et Saint-Martin 1988).

Les résultats expérimentaux portent sur l'analyse d'essais réalisés sur des pièges froids à zone de refroidissement et zone isotherme garnies pour une géométrie de piège identique à celle du test T2.2 de l'essai pour l'oxyde de sodium.

Tableau III-11 : Conditions opératoires des différents essais ECRIN pour la cristallisation de NaH

Test NaH	T1	T2
Hauteur garnissage [cm]	60	60
Densité [ $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ]	4,61	3,40
Température en entrée [ $^{\circ}\text{C}$ ]	204	210
Température de point froid [ $^{\circ}\text{C}$ ]	150	150
Température de saturation [ $^{\circ}\text{C}$ ]	180	185
Concentration en entrée [ppm]	0,625	0,74
Débit [ $\text{m}^3/\text{h}$ ]	0,05	0,1
Durée [h]	258	258

La validation du modèle de cristallisation de l'hydruure de sodium sur garnissage portera sur la masse déposée au cours de ces essais.

#### III.3.1 Analyse quantitative de la masse d'hydruure de sodium déposée

La Figure III-32 représente la répartition des dépôts d'hydruure de sodium au sein du piège, déterminée par l'analyse de différents échantillons prélevés sur garnissage, pour les tests T1 et T2. D'après ces figures, on peut principalement noter qu'un débit deux fois plus important, pour une durée de campagne de purification et des conditions de refroidissement approximativement identiques, permet la cristallisation d'une masse 2,5 fois plus importante à défaut de mener à un bouchage prématuré du piège froid. Par ailleurs, un débit plus faible permet un dépôt plus graduel le long du piège et donc une meilleure optimisation de la zone utile du garnissage.

Afin d'obtenir une meilleure comparaison des résultats, les résultats expérimentaux sont moyennés radialement sur une hauteur de 10 cm (Figure III-33 et Figure III-35).

Les Figure III-33/Figure III-34 et Figure III-35/Figure III-36 comparent respectivement les résultats expérimentaux/simulation des tests T1 et T2. Les résultats de simulation prédisent raisonnablement la localisation de la zone des dépôts, du moins pour l'apparition des premiers cristaux. En revanche la prédiction de la masse déposée en zone isotherme prédite par le modèle, principalement pour le test T1, semble plus faible que ce qu'ont montré les expériences. On observe jusqu'à 35% de différence.

Si cette différence de répartition de masse sur garnissage peut être liée à une incertitude de mesure sur le refroidissement, moteur de la cristallisation, à nouveau, l'hypothèse simplificatrice de considérer la taille des nuclei indépendante de la sursaturation peut être également à l'origine de ces différences de profils.

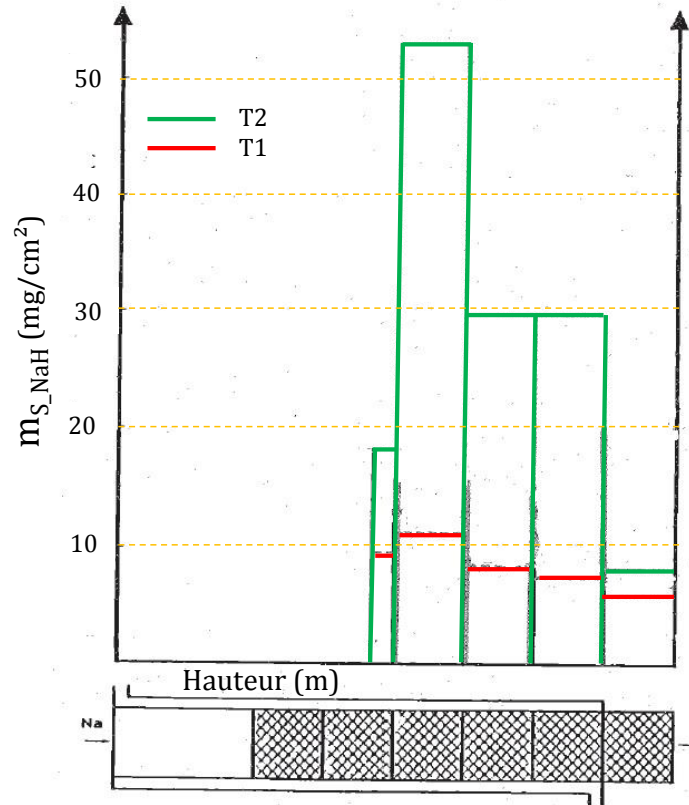


Figure III-32 : Répartition de la masse des impuretés ( $g/cm^2$ ) pour les essais expérimentaux de NaH sur le piège ECRIN

En effet, dès que la sursaturation nécessaire à l'apparition des premiers nuclei a été atteinte ( $z=0,4$  m), le fluide se désature rapidement, le piégeage dans les zones en aval ( $z<0,4$ m) se fait alors plus graduellement, le recouvrement de la surface offerte à la nucléation est plus lent. La taille des nuclei serait donc normalement plus élevée en partie basse. Or en considérant une valeur constante de  $1\mu m$ , la cinétique de nucléation traduirait un phénomène sans doute plus rapide que l'expérience. La croissance en est accélérée, les dépôts se cristalliseraient plus rapidement. Lorsque la zone isotherme serait atteinte, la sursaturation ne serait plus suffisante (Figure III-33/Figure III-34) pour favoriser un potentiel dépôt.

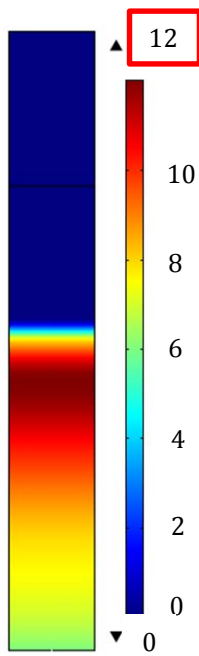


Figure III-33 : masse déposée NaH  
Test T1(mg/cm<sup>2</sup>)  
Expérimental

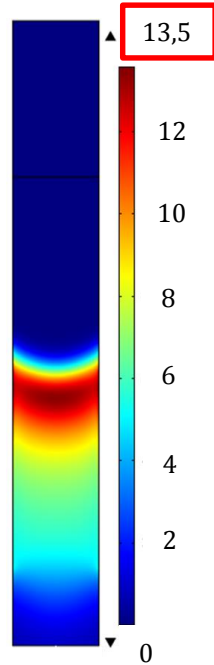


Figure III-34 : masse déposée NaH  
Test T1(mg/cm<sup>2</sup>)  
Simulation

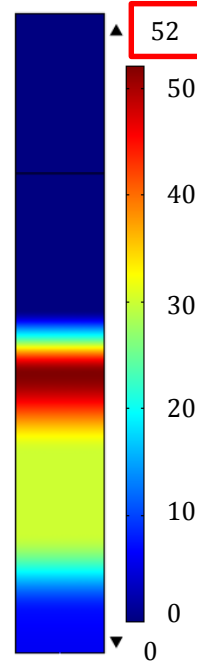


Figure III-35 : masse déposée NaH  
Test T2(mg/cm<sup>2</sup>)  
Expérimental

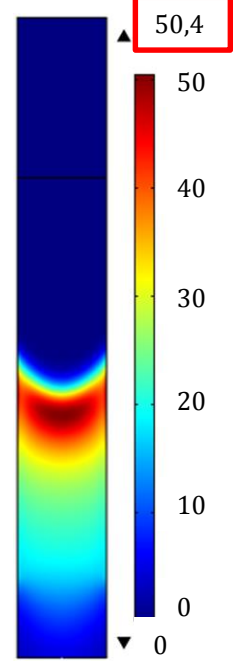


Figure III-36 : masse déposée NaH  
Test T2(mg/cm<sup>2</sup>)  
Simulation

### III.3.2 Evaluation de la masse d'hydruure de sodium déposée par mesure de l'efficacité

Les Figure III-37 et Figure III-38 représentent respectivement les efficacités de purification pour l'hydruure de sodium obtenues pour le test T2, soit expérimentalement, soit par simulation. Mise à part pour les premières heures de purification pour lesquelles les évolutions d'efficacité diffèrent légèrement, elles concordent relativement bien pour la suite de la purification.

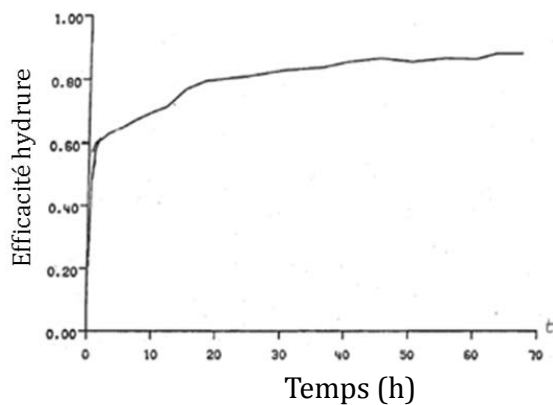


Figure III-37 : Efficacité obtenue expérimentalement  
pour le test T2 de NaH

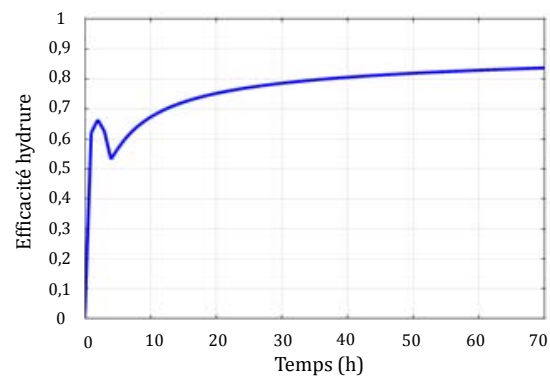


Figure III-38 : Efficacité obtenue par simulation  
pour le test T2 de NaH

Ces résultats mettent en évidence deux aspects de la cristallisation d'hydrure de sodium :

- L'évolution de l'efficacité dans les premières heures, obtenue par simulation, illustre que la cinétique de croissance ne prend pas assez rapidement le dessus par rapport aux résultats expérimentaux. En effet, la chute de l'efficacité de purification au bout de 5 h indique que la majorité de la surface de laine d'acier offerte à la nucléation a été recouverte.
- Rapidement, les efficacités d'hydrure de sodium expérimentales/simulation atteignent un profil asymptotique (Figure III-38), contrairement au profil linéaire croissant de celles de l'oxyde de sodium (Figure III-25). Ces résultats permettent de confirmer ce qui avait été établi, à savoir que pour des conditions de purification identiques, la cristallisation de l'hydrure de sodium est bien plus rapide que celle de l'oxyde de sodium. La justification des ordres étant liée à une analyse des étapes limitantes.

Cette différence d'évolution des efficacités dans les premières heures de purification, pourrait à nouveau se justifier vis-à-vis de l'hypothèse prise concernant la taille des nuclei. En effet, en début de purification, en raison d'une sursaturation plus importante, la taille des nuclei formés sont de petites tailles. D'après l'expression de la surface volumique offerte à la croissance des cristaux, une taille de nuclei inférieure à 1  $\mu\text{m}$  impliquerait une vitesse de croissance plus rapide.

Considérer une taille unique de nuclei formés, dissimulerait cette dépendance à la sursaturation, impactant certainement avec plus ou moins d'erreur les résultats expérimentaux.

A titre d'exemple, corriger la cinétique de croissance d'un coefficient multiplicatif de 2,85 (soit  $r_n=0,35 \mu\text{m}$ ) permettrait d'atténuer cette perte d'efficacité en début de purification comme le montre la Figure III-39, à défaut d'obtenir une valeur légèrement supérieure en fin d'essai.

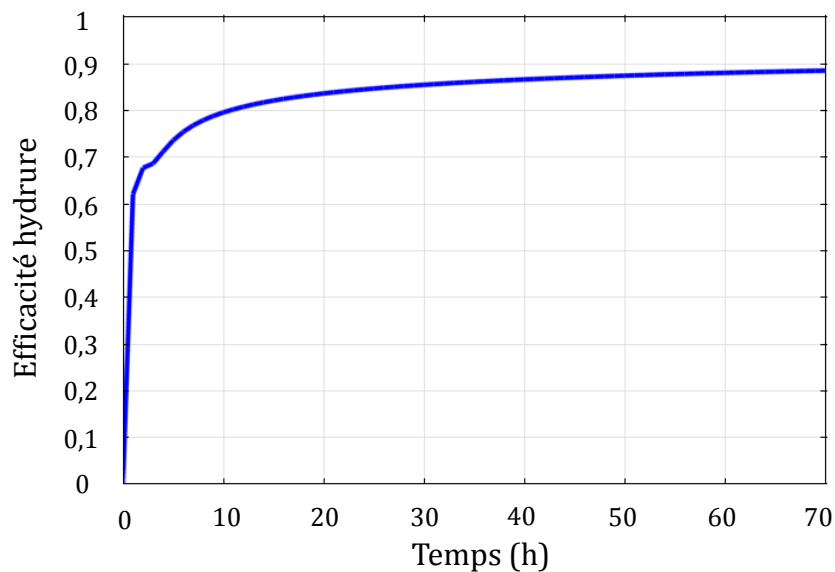


Figure III-39 : Efficacité obtenue par simulation pour le test T2 de NaH avec  $\dot{m}_V^G \rightarrow 2,85\dot{m}_V^G$

---

### III.3.3 Analyse critique du modèle de cristallisation de l'impureté NaH sur garnissage

---

La validation du modèle de cristallisation de l'hydruure de sodium sur garnissage se base sur la localisation et la quantité de masse déposée. Conformément aux essais expérimentaux, ce modèle évalue convenablement la masse déposée en termes de quantité et de localisation. Les résultats obtenus par simulation font cependant apparaître que la zone isotherme a moins d'impact sur la cristallisation de l'hydruure de sodium que ceux obtenus expérimentalement. Si une incertitude sur la mesure du refroidissement pourrait en être la cause, l'hypothèse forte de considérer des tailles de nuclei et cristaux constantes, indépendantes de la sursaturation en serait peut-être l'origine.

### III.4 Co-cristallisation d'oxyde et d'hydruure de sodium

---

Lors des essais de co-cristallisation des impuretés d'oxygène et d'hydrogène sur garnissage, les résultats ont montré que l'efficacité vis-à-vis d'une impureté peut être améliorée par rapport à une cristallisation de chaque espèce séparément. Cela signifie que les surfaces offertes à la nucléation et croissance d'une impureté sont plus importantes lorsqu'une autre espèce est mise en jeu. La Figure III-40 représente les efficacités pour l'impureté d'hydruure de sodium, respectivement introduite seule ou en présence d'oxyde de sodium.

Ces tests ont été réalisés dans les conditions listées par le Tableau III-12. Une amélioration d'environ 10% sur l'efficacité est obtenue dans le cas d'une co-cristallisation. La Figure III-41 représente les efficacités obtenues par simulation.

Tableau III-12 : Conditions opératoires pour les essais de co-cristallisation sur le piège ECRIN

Test co-cristallisation NaH/Na <sub>2</sub> O	NaH	NaH+Na <sub>2</sub> O
Température en entrée [°C]	209	206
Température de point froid [°C]	150	150
Température de saturation [°C]	184,5	185
Débit [m <sup>3</sup> /h]	0,1	0,1
Durée [h]	70	70

Ces résultats de simulation permettent la validation de l'hypothèse émise. Un essai expérimental sur une plus longue durée de purification permettrait une validation de cette hypothèse.

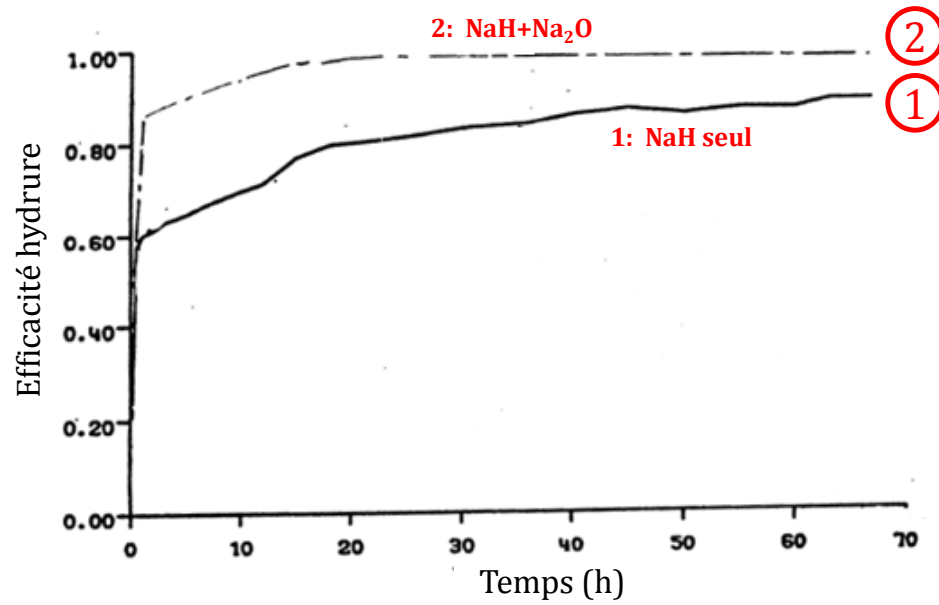


Figure III-40 : Résultats expérimentaux d'un essai de co-cristallisation sur le piège ECRIN

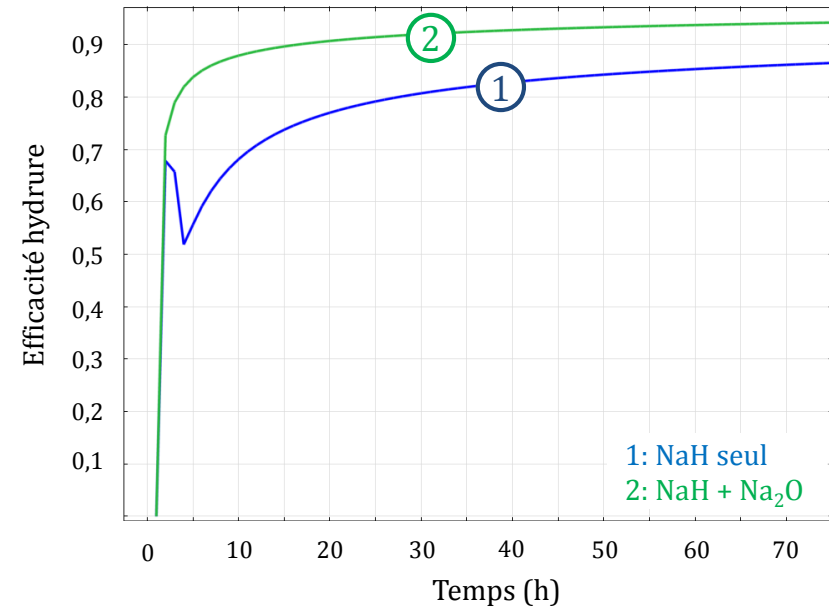


Figure III-41 : Efficacité d'hydruure obtenue par simulation en présence des 2 impuretés

### III.5 Conclusion : analyse critique du modèle de cristallisation sur garnissage

---

Un modèle de cristallisation des impuretés sodium sur garnissage a été développé. Sa validation se base sur les études expérimentales menées au CEA de Cadarache via la boucle expérimentale ECRIN. La comparaison des résultats « expérience/simulation » démontre que le code simule relativement bien:

- **L'apparition des premiers cristaux :**

Le couplage des physiques avec la cinétique de nucléation évalue avec bonne précision les zones métastables. Pour des conditions de purification données, le code permet ainsi d'obtenir la température de bouchage correspondante, dite température de sursaturation.

- **la quantité et répartition des dépôts cristallisés au sein de la zone utile :**

Les essais de simulation permettent d'estimer de manière fidèle les masses de cristaux déposés au sein du volume de garnissage utile. Certains essais évaluent cependant une cristallisation des dépôts, au sein de cette zone, trop rapide (pour NaH) ou trop lente (pour Na<sub>2</sub>O). Si les hypothèses simplificatrices des physiques ou les incertitudes des conditions opératoires peuvent jouer en défaveur des résultats escomptés, il se pourrait que la taille des nuclei, supposée constante et égale à 1 µm, induise également une certaine erreur quant à la répartition des masses. L'implémentation d'une dépendance (taille des nuclei) vs (sursaturation) permettrait peut-être d'améliorer la précision du modèle.

- **L'évolution de l'efficacité de purification du sodium caloporteur :**

Les essais de simulation des efficacités retracent avec conformité, pour 90% des cas évalués, les essais hypothétiques issus du modèle phénoménologique de C. Latgé. Le code de couplage rend compte clairement des phases dédiées à la nucléation et à la croissance. Son évolution au cours du temps informe de la masse globale cristallisée au sein du garnissage.

Par ailleurs, la simulation de l'essai de co-cristallisation a permis de valider l'hypothèse émise expérimentalement, à savoir que l'efficacité de purification d'une impureté est améliorée en présence d'une autre impureté.



## IV. Validation du modèle de cristallisation de l'hydruure de sodium sur parois froides

---

Dans les circuits intermédiaires, où il s'agit de retenir essentiellement de l'hydrure de sodium, un piège dit « à deux zones », dont la zone de refroidissement est distincte de la zone isotherme garnie de laine d'acier, est recommandé. Ce concept permet notamment à l'hydrure de sodium de se cristalliser sur les parois froides de la zone de refroidissement et à l'oxyde de sodium de se cristalliser dans le garnissage disposé en zone isotherme.

Au CEA de Cadarache, le circuit EPINAR a été conçu pour tester divers concepts de pièges froids et en particulier celui à zones distinctes, prévu pour les circuits intermédiaires du réacteur de Super Phénix.

Une comparaison avec un essai expérimental permettra de valider si les cinétiques de cristallisation de l'hydrure de sodium, établies grâce à des essais sur garnissage sur ECRIN, sont transposables à celles d'une cristallisation sur parois froides. Ce point de validation permettra par ailleurs de fixer les valeurs des paramètres numériques du modèle de front de cristallisation. D'autre part, il mettra en jeu la co-cristallisation des impuretés d'oxyde et d'hydrure de sodium sur garnissage, permettant d'évaluer ainsi par l'application du modèle et l'influence potentielle de cette dernière sur la répartition des dépôts.

## IV.1 Le piège EPINAR : piège doté de zones refroidie et garnie

### IV.1.1 Description initiale du piège prototype EPINAR

Le piège EPINAR est un piège prototype conçu en deux zones distinctes (Figure IV-1). Le fluide entrant s'écoule tout d'abord le long d'une zone à parois refroidies à l'issue de laquelle sa température moyenne est proche de la température du point froid imposée. Il s'écoule ensuite radialement à travers un garnissage à la température proche de celle du point froid.

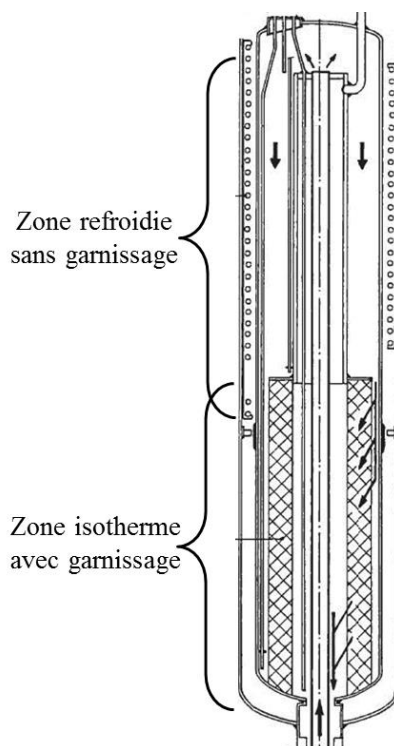


Figure IV-1 : Piège maquette EPINAR avec zone refroidie non garnie en vue d'un dépôt éventuel d'hydrure sur parois froides

Ce piège a été initialement conçu afin d'optimiser l'efficacité de purification de l'oxyde de sodium sur garnissage dans un circuit primaire, puis ce piège a été utilisé pour étudier les mécanismes et cinétiques de cristallisation de l'hydrure de sodium. Le temps de séjour du sodium à travers le garnissage à la température du point froid est plus important que celui dans la zone isotherme d'un piège froid de type ECRIN. Contre toute attente, les examens endoscopiques des pièges après essais avec NaH ont montré que cette impureté, contrairement à l'oxyde de sodium, se piégeait principalement sur les parois froides du piège, situées en amont de la zone isotherme garnie. Cette différence de mécanisme a pu être comprise à la lumière des études sur les mécanismes et cinétiques de cristallisation de NaH.

Les concepteurs de pièges froids ont trouvé un certain nombre d'avantages à ce mécanisme et à cette localisation de dépôt spécifiques à la cristallisation de NaH (Latgé et al. 1988) :

- Le dépôt en paroi froide s'effectue en périphérie de l'écoulement ; il n'y a donc pas a priori d'accroissement de la perte de charge, comme cela est observé au travers d'un élément de garnissage ;
- L'accumulation de NaH sur les parois froides facilite les opérations ultérieures de retraitement du piège froid, si cette opération consiste à réchauffer directement la paroi pour obtenir la décomposition de NaH ;
- La zone isotherme garnie reste dédiée au piégeage de Na<sub>2</sub>O. L'hydrogène étant l'impureté principale, il y aura donc pas a priori nécessité de changer le garnissage tant qu'une réaction Na-H<sub>2</sub>O n'aura eu lieu.

#### IV.1.2 Les conditions opératoires de l'Essai EPINAR

L'essai réalisé qui servira de point de validation du modèle développé, met en présence les deux impuretés d'hydrogène et d'oxygène (Latgé 1986). La géométrie du piège de l'essai réalisé est légèrement différente de celle décrite Figure IV-1. En effet, des études ont montré que la capacité de piégeage était directement liée à la surface d'entrée dans le garnissage, lorsque ce garnissage est disposé uniquement en zone isotherme. Ainsi, il a été envisagé de concevoir des pièges froids à deux éléments de garnissage concentriques comme le montre la Figure IV-2.

Les conditions opératoires sont répertoriées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Conditions opératoires pour l'essai EPINAR

Essai EPINAR NaH/Na <sub>2</sub> O	NaH	Na <sub>2</sub> O
Température en entrée [°C]	142	
Hauteur de la zone non garnie [m]	0,9	
Hauteur de la zone garnie [m]	1	
Diamètre externe [cm] (Figure IV-2)	40	
Diamètre interne [cm] (Figure IV-2)	16	
Diamètre du tube de remontée [cm]	5,4	
Espace zones non garnie/ garnie (e <sub>an</sub> ) [cm]	4	
Température de point froid [°C]	128,5	
Température de saturation [°C]	140,5	142
Concentration en entrée [ppm]	0,155	2,745
Profil de température imposé en paroi	Annexe (A.IV.1)	
Débit [m <sup>3</sup> /h]	3	
Surface volumique de garnissage [cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> ]	170	
Durée [h]	673	

### IV.1.3 Les résultats d'observation des dépôts

A la fin de l'essai, le piège froid a été examiné par endoscopie après avoir été vidangé de son sodium puis refroidi. Le Tableau IV-2 rapporte les masses déposées d'hydruure et d'oxyde de sodium, évaluées suivant l'efficacité moyenne obtenue en fin d'essai et de la durée de purification.

Cet examen a permis de vérifier qu'il y avait des dépôts significatifs d'hydruure de sodium sur les parois froides, en zone de refroidissement ainsi que dans la partie supérieure de la zone dite isotherme (Figure IV-3). On peut noter sur la Figure IV-1, que la partie haute du garnissage juxtapose la partie basse du système de refroidissement. Cette superposition, qui sera évitée lors de la conception des futurs pièges industriels, entraîne la présence de dépôts au sein de cette zone. D'où une hauteur de dépôt en parois sur 1,5 m, alors que la hauteur de la zone de refroidissement a une hauteur de 0,9 m seulement.

De même, la présence de l'oxyde de sodium dans le garnissage a été constatée et il semblerait que l'élément externe soit plus rempli que l'élément interne. Ceci résulte sans doute du mélange qui s'opère dans l'espace annulaire entre les tampons, entre le sodium purifié en sortie de l'élément externe et du sodium non purifié en sortie de la zone de refroidissement. Ce mélange induit ainsi une teneur en impureté d'hydrogène plus faible, générant alors une diminution de la sursaturation et donc des cinétiques de nucléation et de croissance plus faible à l'entrée du tampon interne.

Le Tableau IV-2 liste les résultats de purification obtenus lors de l'essai sur piège EPINAR.

Tableau IV-2 : Résultats de purification pour l'hydruure et l'oxyde de sodium pour l'essai EPINAR

Essai EPINAR NaH/Na <sub>2</sub> O	NaH	Na <sub>2</sub> O
Masse cumulée [kg]	2,05	3,57
Efficacité Moyenne [%]	84	42
Epaisseur moyenne du dépôt en paroi en zone maximale [cm]	3	
Hauteur de dépôt en paroi [m]	1,5	

En supposant un dépôt d'hydruure de sodium à 90% sur parois, symétrique et de forme triangulaire, d'après la Figure IV-3, sa porosité moyenne est de :

$$\begin{aligned}
 \phi_{NaH\_pa} &= 1 - \left( \frac{m_{NaH\_V\_pa}}{\rho_{NaH}} \right) = 1 - \frac{1}{\rho_{NaH}} \left( \frac{m_{NaH\_pa}}{V_{NaH\_pa}} \right) = 1 - \frac{1}{\rho_{NaH}} \left( \frac{0.9 * m_{NaH\_tot}}{V_{NaH\_pa}} \right) \\
 &= 1 - \frac{1}{\rho_{NaH}} \left( \frac{0.9 * m_{NaH\_tot}}{\left( \frac{H_{NaH\_pa}}{2} \right) \left( \frac{\pi \cdot d_{ext}^2}{4} - \frac{\pi (d_{ext} - e_{NaH\_max})^2}{4} \right)} \right) \\
 &= 1 - \frac{1}{1360} \left( \frac{2,05 * 0,9}{\frac{\pi}{4} \left( \frac{1,5}{2} \right) [0,40^2 - (0,40 - 0,03)^2]} \right) = 90\%
 \end{aligned} \tag{IV-1}$$

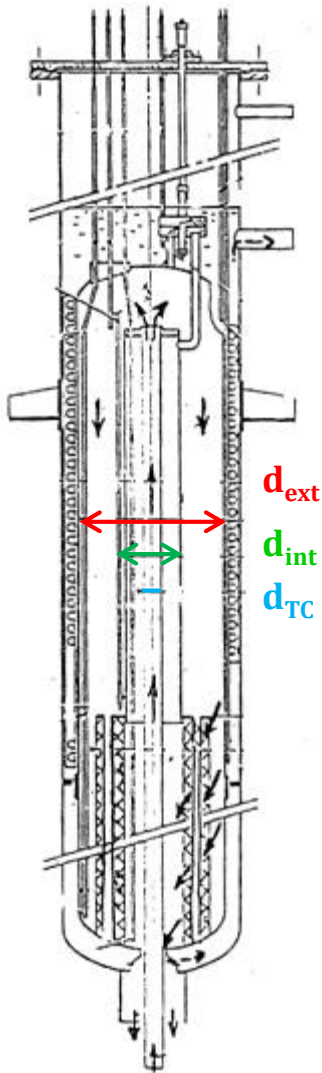


Figure IV-2 : Piège Prototype du circuit EPINAR

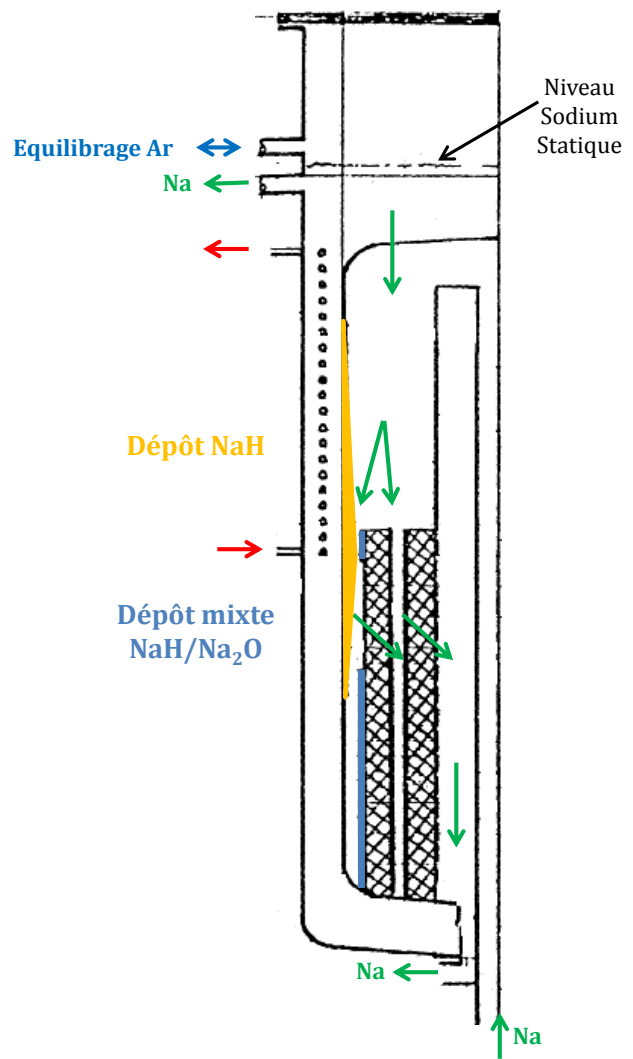


Figure IV-3 : Carte des dépôts d'hydrure et d'oxyde de sodium

## IV.2 La cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides - Evaluation des paramètres numériques du modèle de front

---

Le modèle de cristallisation développé sur parois fait intervenir un certain nombre de paramètres numériques. Il est dans un premier temps nécessaire de caler ces paramètres suivant les conditions de purification et les résultats de l'essai EPINAR. Il s'agit de déterminer :

- L'épaisseur de l'interface diffuse  $e_r$  dans laquelle nucléent les impuretés. Elle définit l'épaisseur de la zone surfacique du dépôt pour laquelle son remplissage en impuretés détermine l'avancée du front de cristallisation.
- La vitesse de réajustement  $\eta$ . Elle est telle qu'elle conserve l'épaisseur de l'interface diffuse (égale à sa valeur implémentée initialement) tout au long de l'essai.
- Le profil de porosité critique à travers l'interface diffuse  $(\partial\phi/\partial r)_{crit}$  à partir duquel le dépôt commence à progresser. Pour des conditions de purifications données, il est fixé vis-à-vis de l'épaisseur de dépôt finale obtenue, soit de 3 cm pour la durée de l'essai EPINAR.

Cependant, chacun de ces paramètres a une influence sur les autres.

➤ **Impact de la vitesse de réajustement  $\eta$  :**

Soient l'épaisseur de l'interface diffuse  $e_r$  et le profil de porosité critique fixés. Si la vitesse de réajustement  $\eta$  est trop importante, l'épaisseur de l'interface diffuse va tendre à s'élargir. L'épaisseur de la zone de nucléation devient trop faible vis à vis de celle de l'interface diffuse. C'est la configuration du cas 1, Figure II-15.

➤ **Impact du profil de porosité critique  $(\partial\phi/\partial r)_{crit}$  :**

Soient l'épaisseur de l'interface diffuse  $e_r$  et la vitesse de réajustement  $\eta$  fixées. Un profil de porosité critique trop faible impose une vitesse de front plus rapide. La valeur de la vitesse de réajustement fixée n'est pas assez élevée pour conserver l'épaisseur de l'interface diffuse, qui diminue indéniablement. C'est la configuration du cas 3, Figure II-15.

A défaut d'avoir un optimiseur dans l'environnement de COMSOL Multiphysics®, les valeurs de ces données d'entrée sont évaluées l'une après l'autre, suivant les hypothèses émises au chapitre II.2.2.2.

---

### IV.2.1 Vitesse de réajustement

Pour un modèle sans doute plus précis, la vitesse de réajustement devrait être évaluée par rapport à la vitesse du front de cristallisation, pour tout couple  $(z,t)$  comme cela a été rappelée par l'équation (II-67). Cependant, afin d'alléger les calculs, elle sera imposée comme paramètre d'entrée. Soit la vitesse globale de progression du dépôt, moyennée sur l'interface diffuse :

$$\forall(z,t) \quad \eta = \frac{1}{2} \left( \frac{e_{moy-dépôt}}{t_{essai}} \right) \quad (IV-2)$$

D'après la Figure IV-3, le profil du dépôt en paroi est relativement symétrique. Si son épaisseur maximale est de 3 cm, elle n'est que de 1,5 cm en moyenne. Ainsi, la vitesse de réajustement, calculée pour un temps d'utilisation de 673 heures, est imposée à la valeur de :

$$\forall(z,t) \quad \eta = \frac{1}{2} \left( \frac{1,5cm}{673h} \right) = 3.10^{-9} m/s \quad (IV-3)$$

---

#### IV.2.2 Epaisseur de l'interface diffuse

---

Par hypothèse, l'épaisseur de l'interface diffuse est assimilée à l'épaisseur de la zone de nucléation, évaluée pour un couple de référence ( $z_{réf}$ ,  $t_{réf}$ ). Pour cette configuration de piège froid,  $z_{réf}$  correspond à la côte localisant le passage entre les deux zones (annexe A.IV.2) et  $t_{réf}$  correspond à la durée de l'essai soit 673 h. Des simulations sont à présent réalisées afin de déterminer l'adéquation de ces deux épaisseurs en testant un jeu de différentes épaisseurs d'interface diffuse initialement imposées.

Ces essais sont réalisés avec une vitesse de réajustement de  $3.10^{-9}m/s$  et un profil de porosité critique de  $0,1 m^{-1}$ . Cette valeur correspond à une hypothèse de départ, discutée puis optimisée par la suite.

La Figure IV-4 détermine les épaisseurs des zones de nucléation en fonction des épaisseurs de l'interface diffuse, imposées initialement aux valeurs suivantes :

$$e_T = [3 - 5 - 7]mm \quad (IV-4)$$



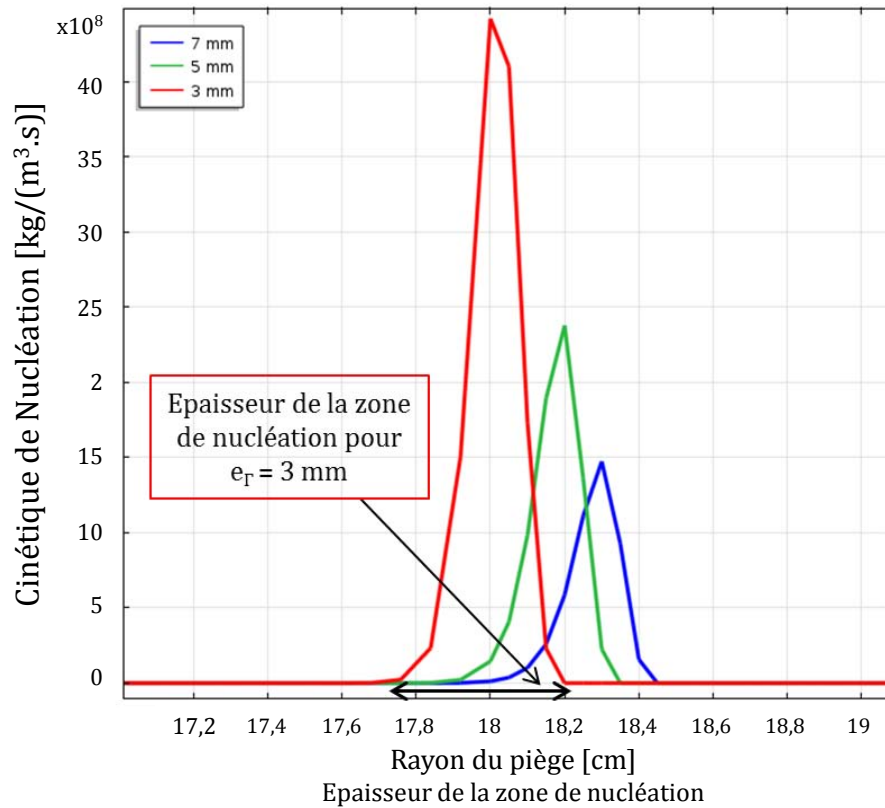


Figure IV-4 : Evaluation de l'épaisseur de la zone de nucléation en fonction de différentes épaisseurs de d'interfaces imposées, évaluées pour le couple de référence ( $z_{réf}$ ,  $t_{réf}$ )

Le Tableau IV-3 compare les épaisseurs des interfaces diffuses imposées initialement et les épaisseurs des zones de nucléation évaluées d'après la Figure IV-4.

Tableau IV-3 : Comparaison des épaisseurs des interfaces diffuses imposées et des zones de nucléation

Epaisseur d'interface imposée	Epaisseur de la zone de nucléation
7 mm	5 mm
5 mm	5 mm
3 mm	5 mm

Il s'avère que la correspondance de ces épaisseurs est vérifiée pour une épaisseur de l'interface diffuse de 5 mm :

$$e_{\Gamma} = 5 \text{ mm} \quad (IV-5)$$

On pourra par ailleurs vérifier que la vitesse de réajustement appliquée de  $3 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$  a relativement bien conservé cette épaisseur de 5 mm jusqu'à l'état final du développement du dépôt évaluée par le calcul, pour le couple de référence ( $z_{réf}$ ,  $t_{réf}$ ), Figure IV-5.

En revanche, d'après la Figure IV-4 , l'épaisseur maximale du dépôt n'est que de 2 cm puisque la cinétique de nucléation (courbe verte) ne devient positive qu'à partir de  $r=17,9$  cm. Ceci indique que le profil de porosité critique, imposé à  $0,1 \text{ m}^{-1}$  est trop important. Il s'agit donc d'ajuster ce paramètre afin d'obtenir une épaisseur maximale de 3 cm, d'après les données du Tableau IV-2.

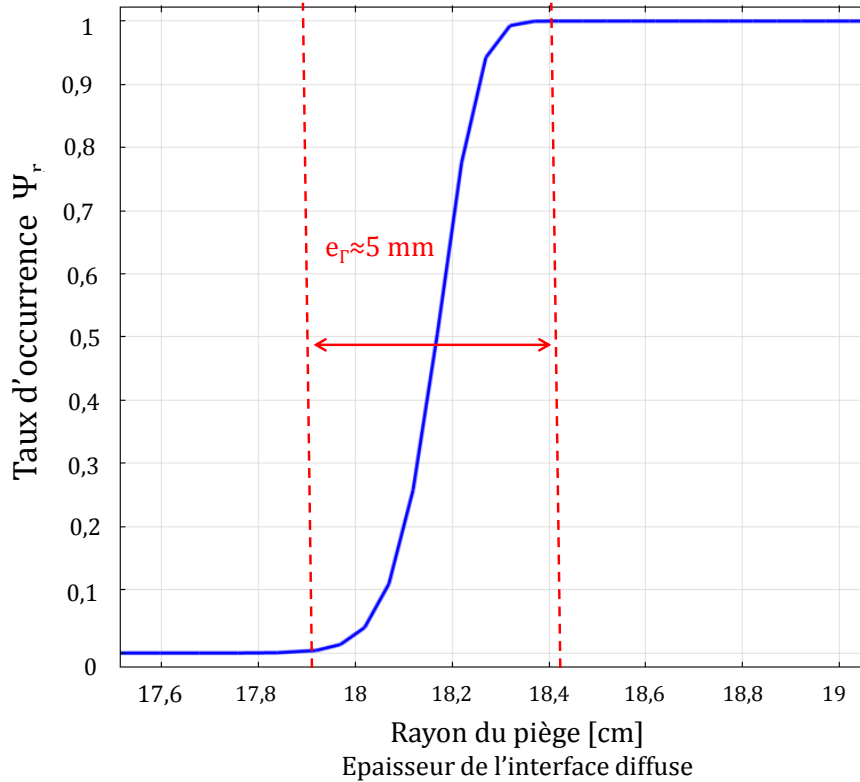


Figure IV-5 : Evaluation de l'épaisseur de l'interface diffuse en  $(z_{réf}, t_{réf})$

### IV.2.3 Profil de porosité critique pour une épaisseur maximale de 3 cm

La porosité moyenne évaluée à 90%, à partir de la relation (IV-1), démontre qu'il serait inutile d'imposer une porosité de paroi inférieure à cette valeur, ce qui correspond, pour une épaisseur d'interface diffuse de 5 mm, à un profil de porosité critique de  $20 \text{ m}^{-1}$  (cf. équation (II-64)). Des premiers essais ont permis d'établir qu'un profil de porosité critique supérieur à  $2 \text{ m}^{-1}$ , soit une porosité de paroi inférieure à 99% avant progression, ne permettait toujours pas d'obtenir de dépôt en paroi. Par ailleurs, l'essai réalisé précédemment démontre qu'un profil de  $0,1 \text{ m}^{-1}$  ne permettait d'obtenir que 2 cm d'épaisseur de dépôt (soit une porosité en paroi avant progression de 99,95%).

A première vue, ces valeurs de porosité en paroi peuvent paraître extrêmement élevées, voire peu physiques pour le démarrage d'un dépôt sur paroi. Cependant, (Sienicki 2013) qui fait l'étude du dépôt d'oxyde de sodium sur garnissage fait référence à des porosités de 99,87%. De même, (Kozlov et Antonov 1965) présente la conductivité thermique du dépôt d'oxyde de sodium en fonction de sa porosité variant de 99,947% à 63%.

Dans la suite de cette étude, de plus faibles profils de porosité sont testés. Le Tableau IV-4 affiche les épaisseurs obtenues en fin d'essai au niveau de la jonction des zones garnie et non garnie ainsi que les masses d'hydrure de sodium cristallisées.

Tableau IV-4 : Epaisseurs de dépôts et masses cristallisées sur parois obtenues en fin d'essai

Profil radial : pente ( $0 < f < 1$ )	Epaisseur du dépôt	Masse déposée en paroi (% de la masse mesurée expérimentalement)
0,1 m <sup>-1</sup>	2 cm	0,24 kg (11,7%)
0,05 m <sup>-1</sup>	2,5 cm	0,29 kg (14,2%)
0,01 m <sup>-1</sup>	3,25 cm	0,44 kg (22%)

Un profil de porosité de 0,01 m<sup>-1</sup>, soit une porosité de paroi comme condition limite de 99,995%, semble suffisant pour atteindre un dépôt d'épaisseur supérieure à 3 cm. Ainsi, dans la suite de l'étude, la simulation de l'essai EPINAR est réalisée avec un profil de porosité à travers l'interface diffuse de 0,01 m<sup>-1</sup>.

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial r} \right)_{crit} = 0,01 m^{-1} \quad (IV-6)$$

Cependant, il s'avère que même avec une porosité de paroi extrêmement faible, la masse déposée ne représente que 22% de celle escomptée, avec seulement 0,44 kg au lieu de 2,05 kg (en supposant que la cristallisation d'hydrure de sodium se fait uniquement sur parois froides).

En adaptant les cinétiques de cristallisation sur garnissage aux parois froides, les résultats de simulation sous-estiment ceux obtenus expérimentalement. A nouveau, plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- Une erreur due aux hypothèses des paramètres du modèle d'interface diffuse trop importante,
- Un dépôt d'hydrure de sodium réparti de façon plus homogène en parois ET sur garnissage (la visualisation des dépôts se fait par le biais de 14 prises de vue présentées en annexe A.IV.3),
- Une erreur de mesure sur l'épaisseur moyenne du dépôt en parois,
- Une erreur sur la mesure expérimentale,
- Un profil thermique légèrement différent entre expérimental et simulation (annexe A.IV.1). En effet, des essais expérimentaux réalisés sur maquette, ont parfois démontré que le sodium pouvait geler au niveau du point le plus froid ( $T_{fu}=97,8^{\circ}\text{C}$ ), et ce malgré une température de point froid imposée à 110°C. Le thermocouple, localisé dans un doigt de gant au voisinage de la paroi, peut donc induire une incertitude sur la mesure de la température jusqu'à une dizaine de degrés. Une étude de sensibilité sur la température du point froid mesurée sera dans la suite de l'étude réalisée.

### IV.3 Simulation de l'essai EPINAR avec introduction des deux impuretés

---

Suite au calibrage des paramètres du modèle de front effectué précédemment, l'essai EPINAR peut être simulé dans sa totalité avec introduction des deux impuretés d'oxyde et d'hydrure de sodium dissouts. La validation du modèle de cristallisation s'évalue qualitativement par rapport à la localisation du dépôt des impuretés et quantitativement par leur quantité respective déposée. A titre d'étude de sensibilité, une simulation avec une différence de température de point froid de 2,5°C est également réalisée ( $T_{PF}=126^{\circ}\text{C}$ ).

#### IV.3.1 Localisation des dépôts d'hydrure et d'oxyde de sodium

---

Afin de visualiser la localisation des dépôts d'hydrure et d'oxyde de sodium, sont utilisés :

- le résultat du profil de porosité en paroi obtenu à  $t=673$  h

Il permet non seulement de visualiser l'emplacement du dépôt d'hydrure de sodium cristallisé sur parois froides mais également d'estimer sa porosité moyenne (Figure IV-6).

- les résultats des profils de masses cristallisées sur garnissage obtenues à  $t=673$  h

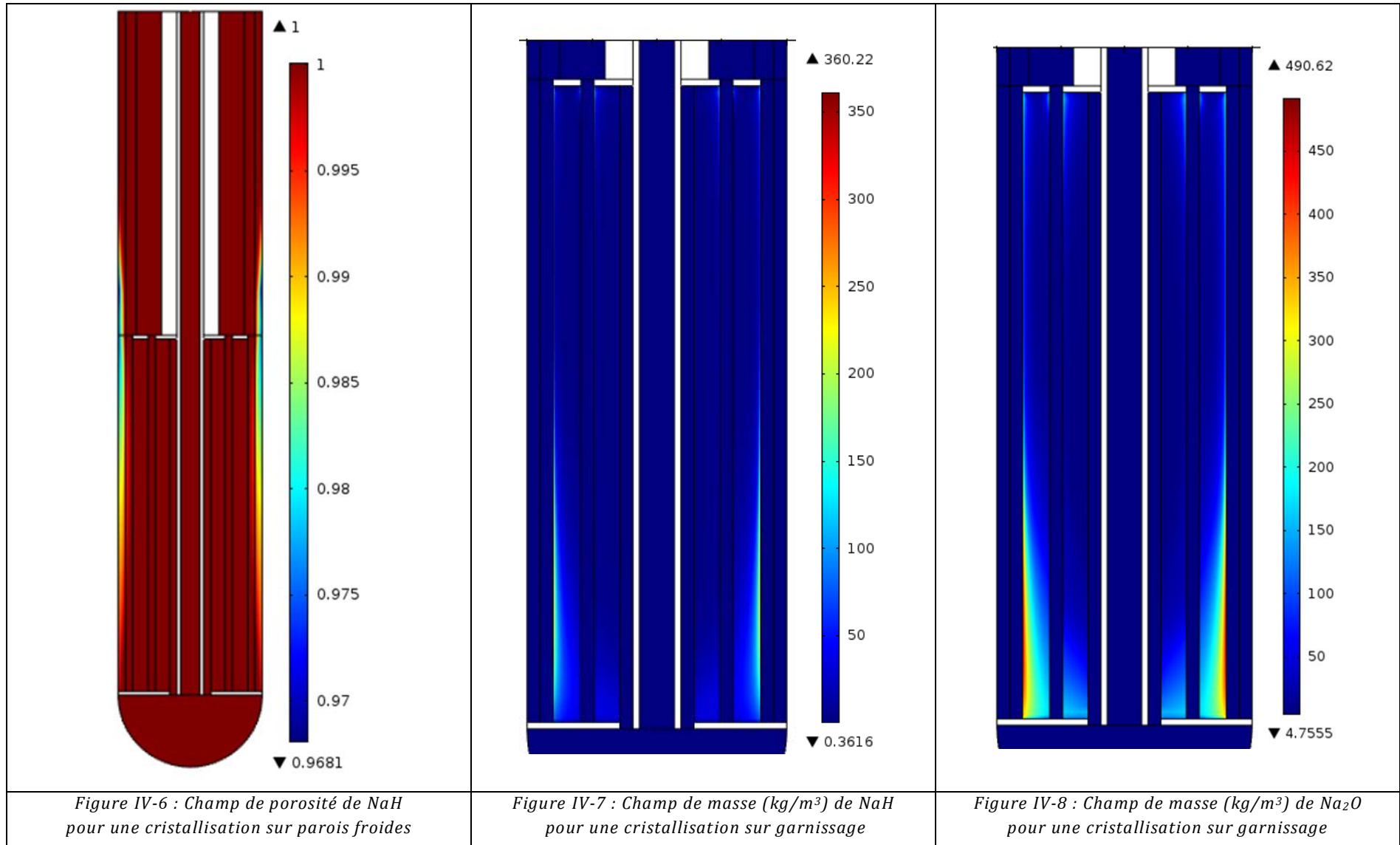
Ils permettent d'estimer la répartition des impuretés cristallisées d'hydrure (Figure IV-7) et d'oxyde (Figure IV-8) de sodium au sein des garnissages externes et internes.

Remarque: pour ces figures, la légende ne réfère qu'aux zones de garnissage internes et externes, la valeur de la porosité (du garnissage) étant nulle en dehors.

D'après la Figure IV-6, l'emplacement du dépôt d'hydrure de sodium sur parois froides semble être plus bas que celui attendu expérimentalement (Figure IV-3). Cependant, une incertitude sur la mesure de température en paroi peut en être la cause.

La localisation des dépôts sur garnissage obtenue par simulation est en accord avec celle observée expérimentalement. Les dépôts se concentrent principalement en entrée de la partie supérieure du garnissage ainsi qu'en partie basse des deux tampons (avec une prépondérance de dépôts dans le garnissage externe). A noter, d'après la Figure IV-3, qu'aucun dépôt n'a été observé expérimentalement en partie basse de la zone interne de garnissage, en raison de l'inaccessibilité de cette zone (annexe A.IV.3). Toutefois les résultats de simulation montrent la présence d'oxyde de sodium cristallisé (Figure IV-8) : ce résultat de calcul s'explique par le fait qu'il y a encore suffisamment de sursaturation pour avoir des dépôts dans cette zone.

L'avantage du modèle est qu'il permet de distinguer la répartition entre les impuretés cristallisées d'hydrure et d'oxyde de sodium. Les résultats indiquent qu'une partie des impuretés d'hydrure de sodium dissoutes cristallise sur le garnissage (Figure IV-7). La valeur de la masse obtenue expérimentalement, soit 2,05 kg, ne correspond pas à une cristallisation de 100% des impuretés (ou presque) sur parois froides. Il faut un certain temps pour que le dépôt d'hydrure se forme et rende ainsi efficace la cristallisation sur parois froides. La présence d'un garnissage serait donc indispensable, principalement en début de purification. Toutefois, toute extrapolation rapide à partir de cette maquette de piège froid nécessiterait une évaluation plus complète des conditions d'essais.



### IV.3.2 Quantité de masse cristallisée sur parois froides et garnissage

Le Tableau IV-5 permet la comparaison expérimental/simulation des masses cristallisées d'hydrure et d'oxyde de sodium sur parois froides et/ou garnissage. Il démontre que les valeurs des masses déposées obtenues restent raisonnablement du même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement avec cependant une différence maximale de l'ordre de -26%.

Comme mentionné précédemment, cette sous-estimation des cinétiques peut être liée à une incertitude sur la mesure de la température évaluée sur paroi (côté sodium) par le thermocouple. Un essai de simulation est réalisé avec un point froid légèrement inférieur, soit de 126°C. La différence de masses déposées entre l'expérience et simulation n'est plus que de 1,4%.

*Tableau IV-5 : Comparaison des masses d'hydrure et d'oxyde de sodium obtenues en fin d'essai*

<b>Température de point froid</b>	<b>Expérimental</b>	<b>T<sub>PF</sub>=128,5 °C</b>	<b>T<sub>PF</sub>=126 °C</b>
Masse NaH déposée en paroi	/	0,32 kg	1,02 kg
Masse NaH déposée sur garnissage	/	1,08 kg	1,06 kg
<b>Masse totale NaH</b>	<b>2,05 kg</b>	<b>1,4 kg (-20%)</b>	<b>2,08 kg (+1,4%)</b>
<b>Masse totale Na<sub>2</sub>O</b>	<b>3,5 kg</b>	<b>2,58 (-26%)</b>	<b>3,44 kg (-1,7%)</b>

Ces résultats confirment à quel point le refroidissement imposé en paroi influe notablement sur la cristallisation des impuretés. La suite de l'étude démontre qu'en effet, la cristallisation des impuretés est fortement dépendante des conditions thermo-hydrauliques qu'offre le système.

#### IV.4 Conclusion : analyse critique du modèle de cristallisation sur parois froides

---

Le but de ce chapitre est d'évaluer la modélisation de la distribution des impuretés sur une paroi froide, en utilisant des cinétiques établies dans une zone avec garnissage, via la simulation de l'essai EPINAR. Si les résultats de simulation montrent une localisation des masses cristallisées sur parois froides et/ou sur garnissage conforme aux observations expérimentales, il subsiste néanmoins un écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales en ce qui concerne les masses cristallisées sur parois froides et garnissage. Les simulations ont démontré qu'une incertitude sur la température de point froid de seulement 2,5 °C permettait de ramener cette erreur de 20% à 1,4% sur la différence de masse cristallisée d'hydrure de sodium et de 26 à 1,7% sur celle de l'oxyde de sodium.

En supposant une incertitude de mesure sur la température du point froid au voisinage de la paroi, le modèle d'interface diffuse développé permet une bonne représentation qualitative et quantitative des résultats expérimentaux. Une amélioration possible du modèle consisterait certainement à reprendre la modélisation des transferts thermiques le long de la paroi, au lieu de considérer un simple profil de température de la paroi comme condition frontière, afin de mieux établir les gradients thermiques au voisinage de la paroi, et ceci tout le long de la zone d'échange.

Finalement, les cinétiques de cristallisation établies sur garnissage évaluent convenablement la distribution des impuretés sur parois froides à condition de considérer le phénomène de nucléation comme moteur de la progression du dépôt.





## V. Démarche d'optimisation de la cristallisation de l'hydruure de sodium sur parois froides

---

Les modèles de purification du sodium traduisent une interaction des phénomènes physiques fortement couplés. Si les conditions thermo-hydrauliques influencent la cristallisation des impuretés, réciproquement, la masse de cristaux déposée détermine la distribution des lignes de courant et le transfert de chaleur. Or ces conditions thermo hydrauliques et de cristallisation sont déterminées par les choix technologiques liés à la conception et à la conduite des pièges froids. Un mauvais dimensionnement des zones utiles pourrait porter atteinte au bon remplissage des pièges et donc à leur durée de vie. Ainsi, l'optimisation de la purification du sodium passe par un dimensionnement adéquat et une conduite adaptée de ces systèmes. L'étude de l'impact du couplage des paramètres de conception et de fonctionnement sur les critères de purification permettra de mettre en exergue un jeu de données recommandé.

Cette étude ne portera pas sur l'optimisation de la purification du sodium pour un piège froid de type industriel mais présentera la démarche à adopter pour un cas d'étude proposé. L'objectif premier étant d'analyser le couplage des phénomènes physiques mis en jeu.

En régime permanent de purification d'entretien, il s'agit de purifier le sodium vis-à-vis de l'hydrogène, qui provient de la corrosion aqueuse des Générateurs de Vapeur par diffusion au travers des parois. Si cette impureté peut se cristalliser sur garnissage et sur parois froides, son accumulation sur les surfaces, à l'opposé de celle sur garnissage, permet d'améliorer significativement la capacité de rétention, optimiser la vitesse de purification, et faciliter les opérations ultérieures de retraitement du piège froid, par réchauffement direct de la paroi. Pour cette raison, l'étude a pour objectif ici d'optimiser un concept de piège froid dépourvu de garnissage.

## V.1 Cas d'étude de la cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides

### V.1.1 Géométrie adoptée : une zone de refroidissement à écoulement libre

Afin d'étudier le couplage des phénomènes physiques mis en jeu lors de la cristallisation d'hydrure de sodium sur parois froides, une géométrie de piège voisine de celle de la partie haute du piège maquette EPINAR (Chapitre IV) est adoptée. Elle représente une zone refroidie sans garnissage, dite à écoulement libre dans laquelle le fluide est introduit en partie haute. Il s'écoule de cette zone à travers un espace cylindrique pour arriver sur la face externe du garnissage (située en partie basse non représentée ici) avant de la traverser radialement vers l'intérieur. La Figure V-1 représente l'écoulement du fluide pour la configuration de piège adoptée. L'objectif étant d'étudier la dynamique des phénomènes en parois, la virole interne du piège froid ne sera pas représentée.

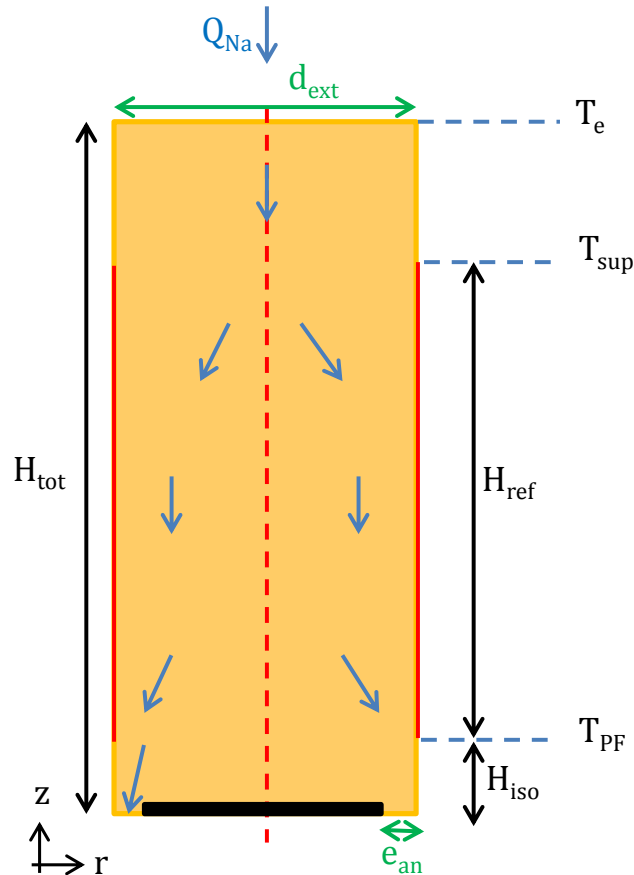


Figure V-1 : Représentation schématique de la zone refroidie du cas d'étude

Le modèle élaboré adopte donc une résolution axisymétrique de révolution. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les champs des différentes variables seront présentés dans un demi-plan de révolution de dimensions ( $d_{ext}/2$ ,  $H_{tot}$ ).

---

### V.1.2 Conditions d'études

---

Suivant les cas d'études, les conditions opératoires et géométriques sont telles que :

- Géométrie :

- Le diamètre externe correspond au diamètre de la zone de refroidissement, le diamètre de la virole interne étant imposé nul. Son intervalle d'étude varie de 30 cm à 1 m suivant les essais.
- La hauteur  $H_{ref}$  correspond à la hauteur sur laquelle est appliqué le refroidissement en parois. Suivant les essais, son intervalle d'étude varie de 40 cm à 1,2 m.
- La hauteur  $H_{iso}$  représente la hauteur séparant le point le plus froid du piège de sa sortie. Elle est imposée à 10 cm.
- La largeur de l'espace cylindrique  $e_{an}$  est imposé égale à 5 cm.

- Ecoulement :

Le débit est imposé constant au cours du temps. Son intervalle d'étude varie de 1 m<sup>3</sup>/h à 5 m<sup>3</sup>/h suivant les essais.

- Thermique :

- Ce modèle impose une température du point froid  $T_{PF}$  en frontière du domaine sodium (paroi du piège), pour une côte définie par la hauteur  $H_{iso}$ . En réalité, la température du point froid des pièges industriels est mesurée en sodium dynamique en sortie de la zone refroidie, et ce quel que soit l'état de remplissage du piège. Si ceci permet de s'affranchir de la modélisation d'un échangeur externe, cette différence de localisation exploitation/simulation du contrôle du point froid peut entraîner une analyse dissemblable des performances de purification. Ces résultats seront, au besoin, explicités dans la suite du chapitre.
- Le refroidissement en paroi est supposé linéaire. Il varie de  $T_{PF}$  à  $T_{sup}$  sur une hauteur  $H_{ref}$ .
- La température supérieure du module « fictif » de refroidissement sera supposé égale à la température de saturation  $T_{sat}$  imposée à 180 °C. Quant au point froid, sa température est imposée à 150 °C.
- La température en entrée  $T_e$  est assignée à une valeur constante au cours du temps, imposée à 185°C.
- Pour une variation de 30 °C sur 50 cm de hauteur, le flux de chaleur perdu moyen par le caloporteur sodium varie, suivant les cas d'étude, entre 6,4 kW/m<sup>2</sup> (pour 1 m<sup>3</sup>/h et 90 cm de diamètre) et 42 kW/m<sup>2</sup> (pour 5 m<sup>3</sup>/h et 30 cm de diamètre) (Tableau V-1). Certains cas ne sont évidemment pas réalisables d'un point de vue industriel, d'une part parce qu'aucun fluide externe ne permettrait de tels refroidissements et d'autre part parce que la cristallisation sur parois nécessite un flux minimum à respecter. Cependant, le but de cette étude est d'évaluer le couplage des paramètres entre eux sur la cristallisation du dépôt.

Tableau V-1 : Evaluation du flux thermique surfacique moyen ( $\text{kW/m}^2$ ) en fonction du diamètre et débit sans prise en compte de la cristallisation

Débit ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) / Diamètre (cm)	30	50	70	90
1	17,7	11,3	8,2	6,4
3	35,5	27	21,3	17,4
5	41,8	35,6	30,2	25,6

- Matière :

La concentration en entrée d'impureté d'hydrogène est supposée constante au cours du temps et correspond à la température de saturation imposée. Soit une concentration de 0,62 ppm pour une température de saturation de 180 °C. La température du point froid étant imposée à 150 °C, la sursaturation engendrée est de 0,41 ppm. Pour des raisons de commodités, cette valeur élevée de sursaturation a été choisie pour simuler les phénomènes de dépôt sur des durées relativement courtes contrairement aux cas industriels où elles correspondent à plusieurs années.

- Durée :

La durée de la campagne de purification varie de 2 à 6 mois suivant les simulations.

- Cristallisation :

- La cristallisation est initiée à partir d'une quinzaine de jours de telle sorte à simuler la purification du système pour des champs de vitesse, de température et de concentration pleinement établis.
- Pour des raisons de capacité mémoire des machines, le pas d'acquisition des résultats correspond à 1 journée pour une purification sur 2 mois et d'une semaine pour une purification sur 6 mois. Les cinétiques de cristallisation étant relativement lentes, ce choix de pas de temps n'aura qu'une faible influence sur les résultats de calculs.

Les valeurs des paramètres du modèle d'interface diffuse sont évaluées de telle sorte à obtenir, pour un débit de 3  $\text{m}^3/\text{h}$  et un diamètre de 50 cm, au point de référence ( $z_{\text{réf}}=\text{Hiso}$ ,  $t_{\text{réf}}=2$  mois), une épaisseur de dépôt d'une dizaine de centimètres, soit :

- L'épaisseur de l'interface diffuse est imposée égale à 5 mm.
- La vitesse de réajustement est imposée égale à  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ .
- Le profil de porosité au sein de l'interface diffuse est imposé égal à 4  $\text{m}^{-1}$ , soit à une porosité de paroi avant progression du dépôt de 98%.

## V.2 Influence de la recirculation du fluide sur la cristallisation

L'écoulement du fluide au sein du piège froid sans garnissage, défini par les équations de continuité et de quantité de mouvement, est notamment conditionné par la force de poussée exercée par le gradient de masse volumique du fluide lié au gradient thermique du système, notamment au voisinage de la paroi :

$$\vec{f} = -\vec{g} \beta_{Na} \rho_{Na} (T - T_{PF}) \quad (V-1)$$

Afin d'évaluer son impact sur le dépôt par cristallisation sur la paroi, une étude est réalisée dans les conditions explicitées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Données tests pour l'évaluation de la force de poussée sur l'écoulement

<i>Durée</i>	2 mois
<i>Te</i>	185 °C
<i>Débit Sodium Q</i>	3 m <sup>3</sup> /h
<i>Hauteur de la zone de refroidissement : H<sub>ref</sub></i>	0,6 m
<i>Diamètre en entrée d<sub>ext</sub></i>	0,5 m

La Figure V-2 compare les lignes de courant (normalisées) pour un écoulement respectivement avec et sans force de poussée (volontairement désactivée). Cette force de poussée redessine ainsi l'écoulement du fluide au sein du piège, initialement piston et à profil parabolique.

La force de poussée, induite par le gradient thermique distribué au sein du piège, génère un écoulement principal du fluide vers les zones froides, c'est-à-dire vers les parois du piège. A l'opposé, dans le cas où l'écoulement du fluide reste piston, la vitesse reste relativement faible sur une certaine épaisseur proche de la paroi du piège (Figure V-2). Ainsi, la recirculation du fluide en paroi favorise grandement la cristallisation de l'hydrure de sodium sur paroi, liée à un apport en impuretés au contact de la paroi froide plus conséquent (masse piégée 16 fois plus importante). La Figure V-2 présente, via la variable  $\Psi_r$ , définie au Chapitre II.2.2.2.5, le dépôt formé au bout de 2 mois de purification, avec et sans force de poussée.

L'objectif est à présent de comprendre quels sont les paramètres de fonctionnement ou de conception qui favorisent cette recirculation du fluide en fonction des conditions thermo hydrauliques imposées, dans le but d'améliorer la cristallisation sur paroi.

Par ailleurs, si ces conditions thermo hydrauliques conditionnent la cristallisation des impuretés, réciproquement, la perte de charge créée au niveau du dépôt peut influencer sur les conditions d'écoulement et de transfert thermique. Ainsi, dans un premier temps, une analyse de la croissance du volume des dépôts au cours du temps sera réalisée.

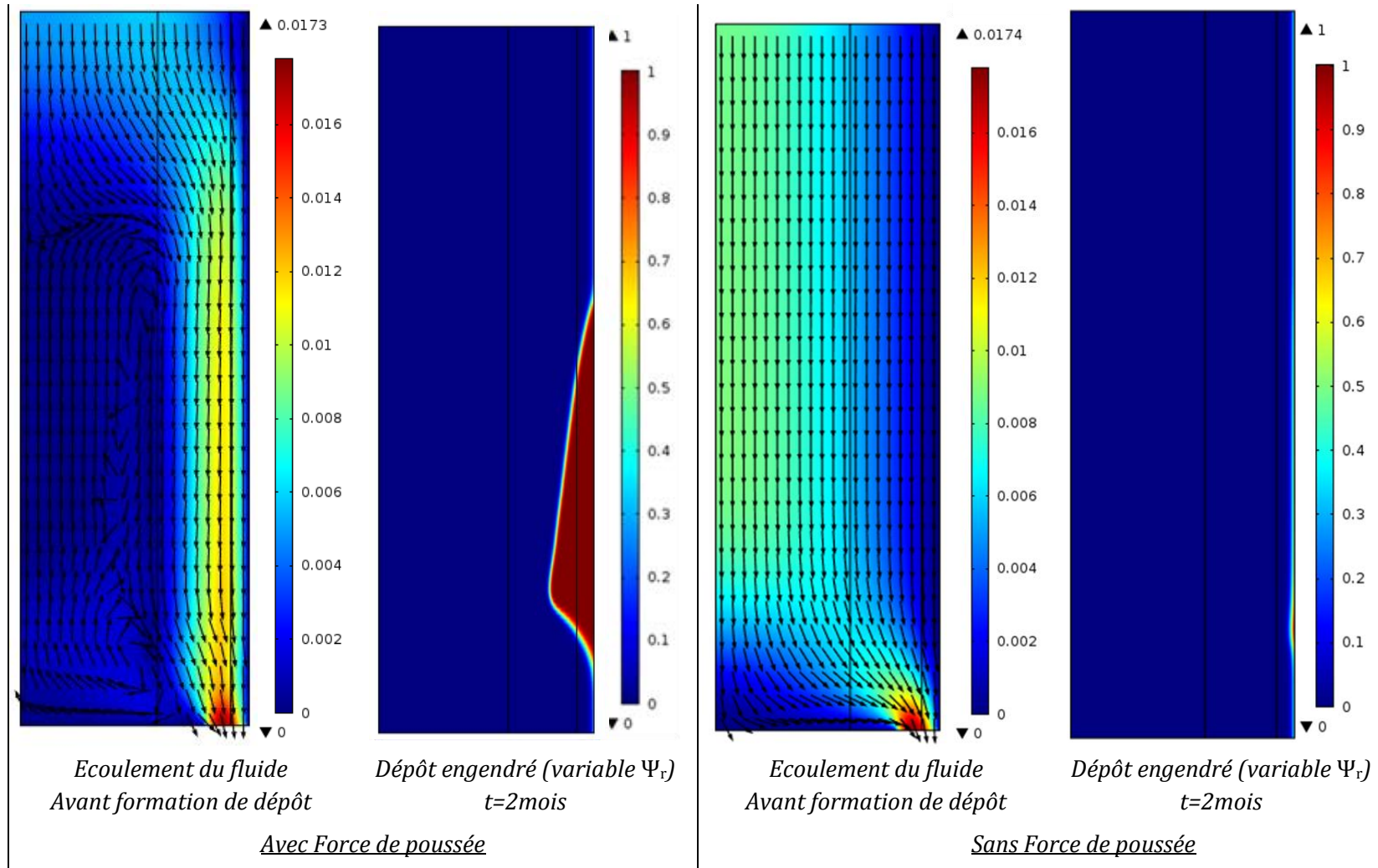


Figure V-2 : Influence des recirculations du fluide sur le dépôt engendré sur paroi

### V.3 Analyse de la croissance des dépôts sur parois

---

Soient les conditions d'essai précédemment citées dans le Tableau V-2. La Figure V-3 représente pour différents instants donnés, le profil de porosité du dépôt formé sur paroi. Ces résultats démontrent que la croissance des impuretés ne se fait pas uniquement en surface du dépôt mais qu'elle se développe continuellement sur les couches inférieures offertes par les cristaux. En effet, si cela avait été le cas, la porosité du dépôt resterait constante, égale à celle imposée initialement en paroi (98%). L'analyse de la courbe d'efficacité, Figure V-4, distingue deux étapes de croissance.

En début de purification, les conditions de sursaturation en proche paroi sont favorables à la cristallisation des impuretés en raison d'un bon refroidissement du fluide sodium. Le dépôt grossit rapidement et l'efficacité croît. Au fur et à mesure de la cristallisation des impuretés en surface et au sein même du dépôt, la perméabilité du matériau diminue peu à peu. L'évolution de la perte de charge locale au voisinage du point froid en paroi impacte le transfert thermique. Les conditions thermo-hydrauliques sont de moins en moins favorables à la nucléation des impuretés en surface et le dépôt cesse de grossir, l'efficacité atteint son maximum.

Tant que la perte de charge créée au sein du dépôt n'est pas trop importante, le dépôt d'hydrure de sodium continu à se densifier par diffusion des impuretés. Cependant, la diffusivité des espèces étant fonction de la porosité du matériau, la purification du sodium s'essouffle peu à peu et l'efficacité décroît (Figure V-4).

En exploitation, toute baisse de la performance de purification due à l'accroissement de l'épaisseur du dépôt ainsi que la diminution de sa perméabilité serait compensée par un réajustement des conditions opératoires du fluide de refroidissement afin de conserver constante la puissance globale d'échange. Ainsi, la température en sortie de la zone refroidie ne change pas. En revanche, ceci implique une baisse potentielle de la température du point froid en paroi, ce qui n'est pas le cas de cette étude où cette dernière est maintenue constante. La sursaturation au sein même du dépôt étant alors plus importante, la cristallisation des impuretés par diffusion serait toujours aussi favorable, la performance de purification (efficacité) n'en serait pas altérée.



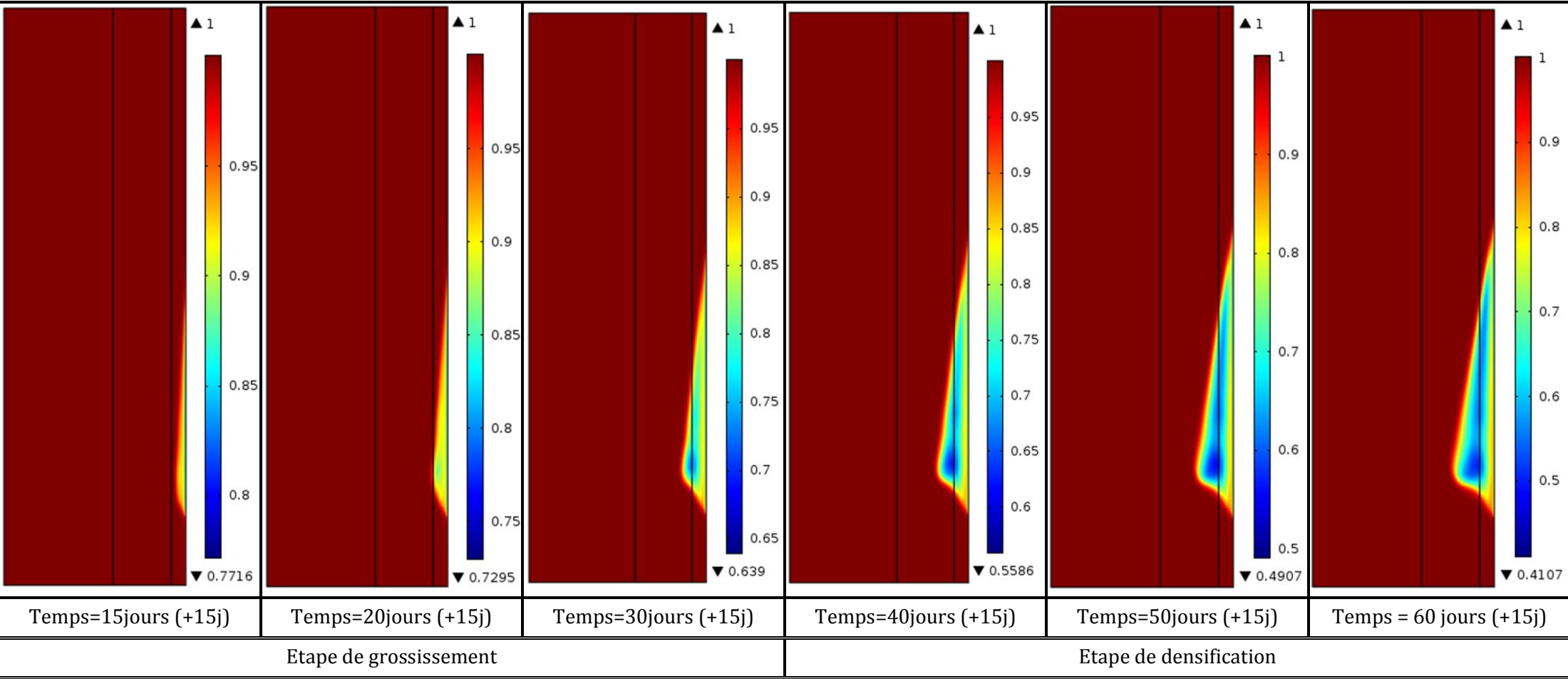


Figure V-3 : Evolution du champ de la porosité au cours du temps

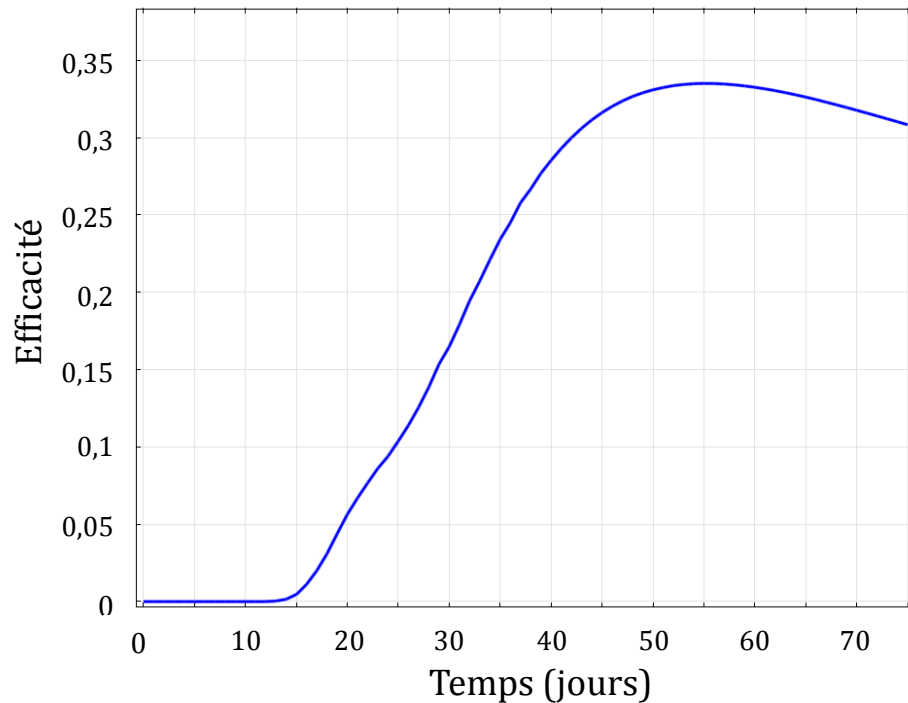


Figure V-4 : Evolution de l'efficacité sur 2 mois de purification

## V.4 Etude paramétrique du modèle de cristallisation sur parois

---

Le modèle développé pour la cristallisation de l'hydrure de sodium sur parois froides fait référence à un certain nombre de paramètres, entre autre les paramètres dits :

- de fonctionnement :
  - Débit du sodium;
  - Gradient de température imposé en paroi ;
  - Température en entrée du piège ;
  - Température du point froid ;
  - Nombre de modules de refroidissement ;
  - Puissance globale d'échange, maintenue constante en cours d'exploitation.
  
- de conception :
  - Diamètre externe ;
  - Diamètre de la virole interne ;
  - Espace annulaire de la zone de transition ;
  - Hauteur des modules de refroidissement.

La valeur de ces paramètres conditionne les conditions thermo hydrauliques du système et donc les performances de la purification du sodium, si aucune réadaptation des conditions d'échange thermique n'est imposée. A priori, une faible vitesse d'entrée favoriserait l'établissement d'un gradient radial de température du fluide refroidi. Les conditions de sursaturation seraient alors plus favorables au dépôt sur paroi d'un point de vue thermique. Cependant, un débit trop faible ne permettrait pas un apport suffisant d'impuretés par rapport aux spécifications de vitesse de purification. Il s'agit alors de rechercher un optimum. Pour ce, une étude paramétrique liée à l'écoulement et au transfert thermique est réalisée afin d'évaluer l'impact de ces paramètres en vue d'une optimisation de la conception et de la conduite des pièges froids.

Cette optimisation repose sur deux points clés :

- Déposer un maximum d'hydrure de sodium sur les parois froides. En effet, dans l'objectif où la partie basse du piège serait dotée de garnissage, il s'agit, en particulier pour des facilités de retraitement, de distinguer les deux impuretés d'hydrure et d'oxyde de sodium, avec un dépôt d'hydrure uniquement en partie haute, sur parois, et un dépôt d'oxyde de sodium uniquement en partie basse, soit sur garnissage. Ceci se traduit par une efficacité de purification de l'hydrure de sodium égale à 1 en sortie de la zone refroidie.
- Déposer un maximum d'impuretés d'hydrure sur un temps donné afin de minimiser la durée de la campagne de purification du sodium.

#### V.4.1 Influence de la vitesse d'écoulement à l'entrée de la zone de refroidissement non garnie

La vitesse d'écoulement à l'entrée de la zone de refroidissement dépend de deux paramètres: le débit injecté et le diamètre de la section d'entrée. Il faut rappeler néanmoins que dans les applications industrielles, l'injection du sodium se fait par le biais d'un distributeur torique.

Afin d'évaluer l'impact de cette vitesse d'entrée sur la purification du sodium, une étude est réalisée dans les conditions explicitées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Données tests pour l'évaluation de l'influence de la vitesse d'écoulement

<i>Durée</i>	6 mois
<i>Te</i>	185 °C
<i>Débit Sodium Q</i>	[1-5] m <sup>3</sup> /h
<i>Hauteur de la zone de refroidissement : H<sub>ref</sub></i>	0,6 m
<i>Diamètre en entrée d<sub>ext</sub></i>	[0,3-0,9] m

Les courbes ci-dessous retracent les valeurs de l'efficacité (Figure V-5) ainsi que la masse de cristaux déposées sur paroi (Figure V-6) pour chaque essai de couple de paramètres (débit-diamètre). L'analyse des courbes d'efficacité révèle que plus la vitesse est élevée et plus son maximum est atteint rapidement. Dès lors, sans réadaptation des conditions thermiques, cette

efficacité décroît. Si pour de faibles vitesses d'entrée ( $1 \text{ m}^3/\text{h}$  – 90 cm), l'efficacité peut atteindre, au bout de 6 mois de purification jusqu'à 80%, elle n'est que de 5% pour des vitesses plus élevées ( $5 \text{ m}^3/\text{h}$  – 30 cm). Ainsi, le dépôt d'hydrure de sodium sur parois est favorisé par une faible vitesse d'entrée, soit un diamètre important et un débit faible.

En revanche, comme mentionné précédemment, plus la vitesse d'entrée est faible et plus l'apport en impuretés introduites dans le piège est moindre. Pour une durée de purification donnée, la vitesse la plus faible n'est pas toujours celle qui optimiserait au mieux la masse d'impuretés à piéger. D'après la Figure V-6, pour des diamètres de 70 cm et 90 cm, une vitesse 3 fois plus élevée (comparaison entre 1 et  $3 \text{ m}^3/\text{h}$ ) permet de déposer au bout de 6 mois de purification, une masse respectivement 1,5 et 2 fois plus importante.

Ces résultats montrent bien que, pour ces cas d'étude, il existe une vitesse d'entrée optimale, imposée par le couple de paramètres ( $Q\text{-}d_{\text{ext}}$ ) qui permettrait de déposer un maximum d'impuretés sur parois froides en vue de minimiser la durée de purification, et ce tout en conservant une bonne efficacité de piégeage.

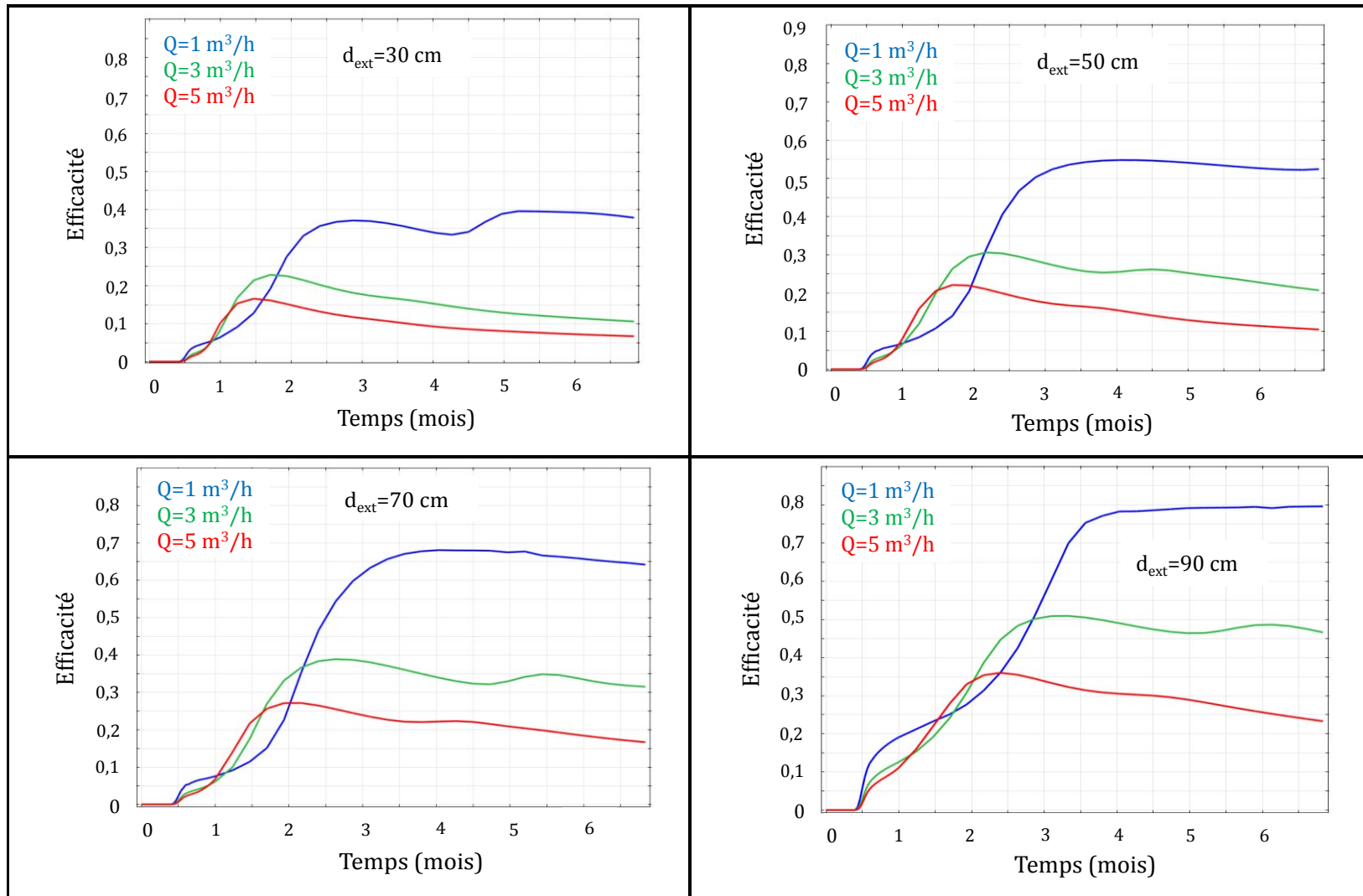


Figure V-5 : Efficacités pour différents débits et diamètres d'entrée sur 6 mois de purification

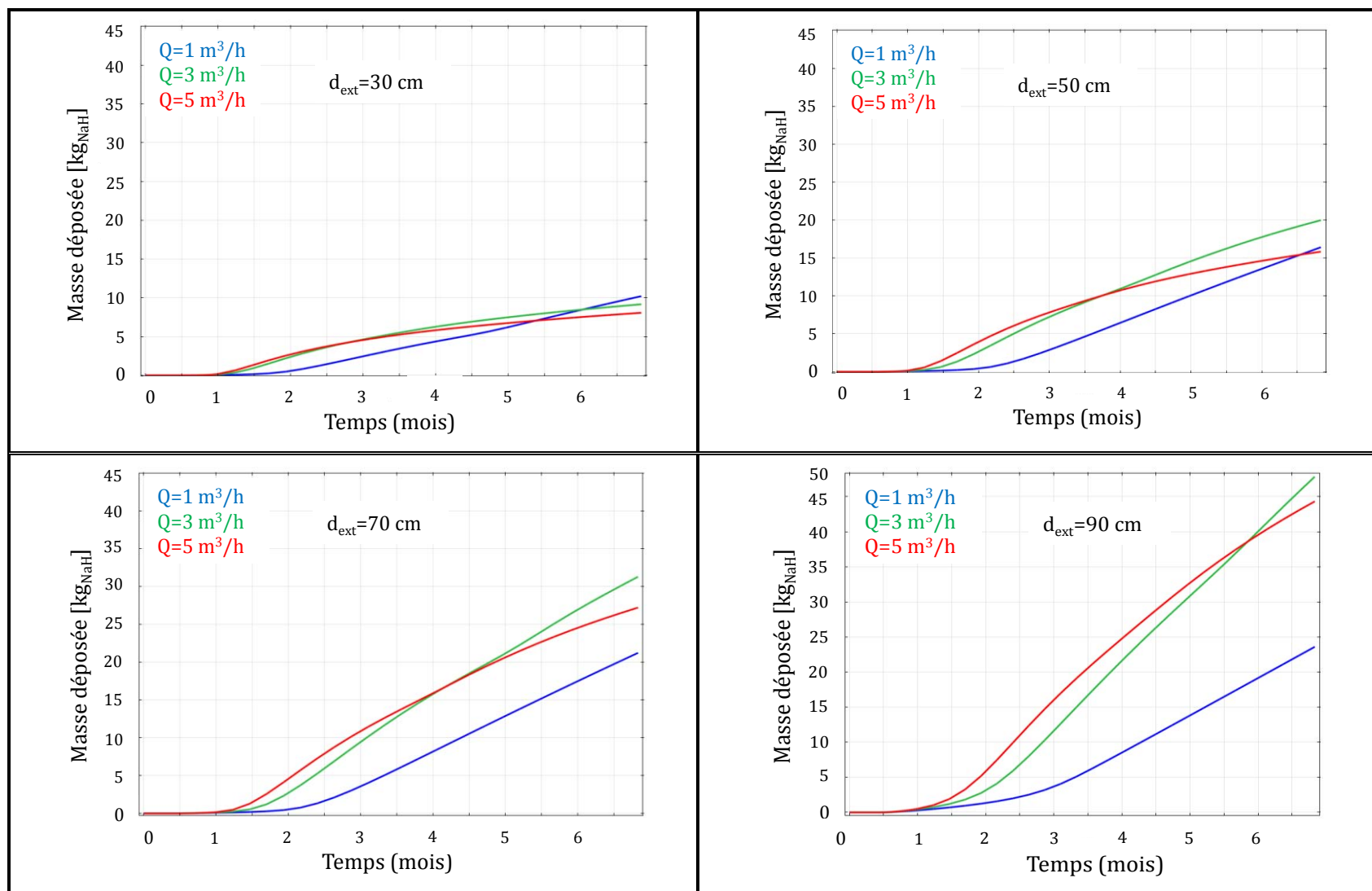


Figure V-6 : Masses [kg<sub>NaH</sub>] déposées pour différents débits et diamètres d'entrée sur 6 mois de purification

#### V.4.2 Influence du gradient de température imposé en paroi

Le gradient de température longitudinal imposé sur les surfaces du piège influe directement sur l'écoulement du fluide et donc sur l'apport en impuretés en proche parois. Afin d'évaluer son influence sur la cristallisation des dépôts, des essais sont réalisés suivant les conditions données dans le Tableau V-4, et ce pour différentes hauteurs de refroidissement :

$$H_{ref} = [0,4 - 0,6 - 0,8 - 1 - 1,2]m \quad (V-2)$$

Tableau V-4 : Données tests pour critère de gradient de température

<i>Durée</i>	6 mois
<i>Débit</i>	3 m <sup>3</sup> /h
<i>Diamètre en entrée</i>	1 m
<i>Diamètre en sortie</i>	5 cm
<i>Hauteur totale</i>	1,5 m

Pour rappel, ces conditions opératoires ne représentent pas celles industrielles. Néanmoins ces essais permettent d'évaluer l'influence du gradient thermique imposé sur parois tel que :

$$\Delta T_{pa} / \Delta z = [25 - 30 - 37,5 - 50 - 75] ^\circ C / m \quad (V-3)$$

Les courbes de la Figure V-7 montrent que le maximum de la courbe d'efficacité est atteint plus rapidement pour un gradient thermique élevé (hauteur de refroidissement faible). Sans réadaptation des conditions thermiques en parois, l'efficacité de purification diminue. Si en début de purification, un gradient de température 3 fois plus important (comparaison entre  $H_{ref}=0,4$  m et  $H_{ref}=1,2$  m) favorise une efficacité alors 3,5 fois plus importante, elle devient 1,6 fois plus faible au bout de 6 mois de purification.

Par ailleurs, pour une durée de purification donnée, si l'efficacité est maximisée pour une hauteur de refroidissement, cela ne certifie pas que la masse déposée sur parois soit optimisée. Pour ces conditions données, une durée de purification de 5 mois, l'efficacité est maximale pour une hauteur de 1,2 m alors que la masse déposée est la plus faible (Figure V-8), la masse maximale étant obtenue pour une hauteur de 0,4 m.

Au cours du temps il existe un compromis entre l'efficacité de purification et la masse des impuretés cristallisées sur parois.

Ainsi, à l'identique du piège froid PSICHOS (Figure I-22) du réacteur SuperPhénix, un découpage modulaire de la paroi du système permettrait de déposer sur toute la hauteur de la zone de refroidissement, tout en appliquant un gradient thermique en paroi suffisant afin de conserver une bonne efficacité de piège.

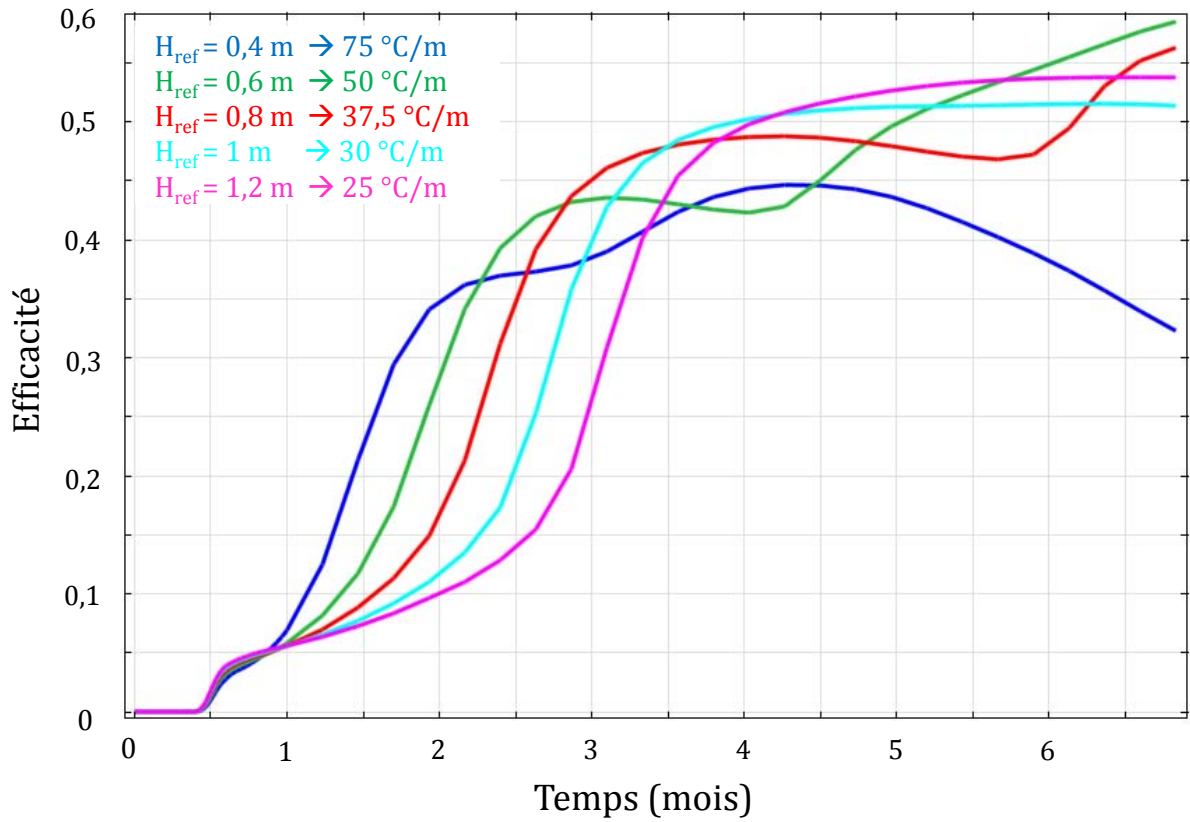


Figure V-7 : Efficacité en fonction de la hauteur de refroidissement

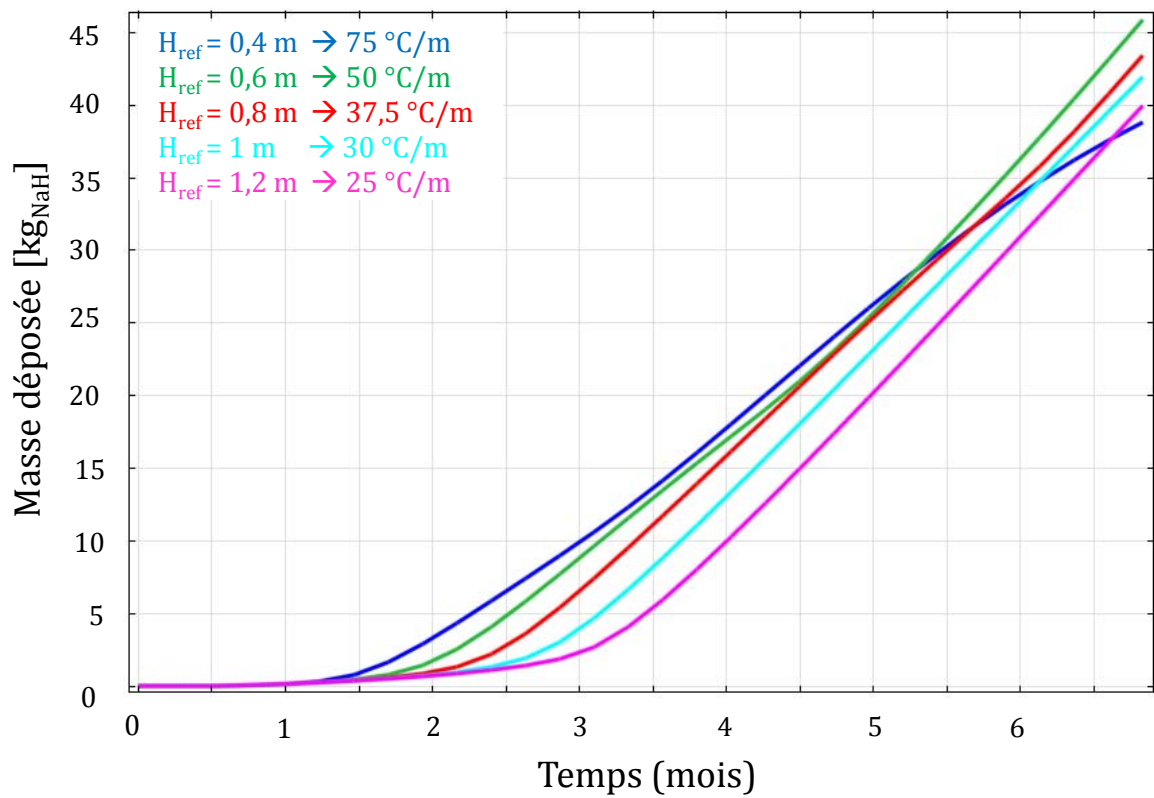


Figure V-8 : Masse [kg<sub>NaH</sub>] en fonction de la hauteur de refroidissement



## V.5 Compétition entre convection forcée et convection naturelle

En fonctionnement normal d'un réacteur, la majeure partie de l'hydrure de sodium se dépose sur les parois froides de la zone non garnie. Or, le dépôt créé est fortement dépendant des conditions thermo hydrauliques. Ainsi, afin d'optimiser la cristallisation des impuretés d'hydrogène sur parois, la phénoménologie des écoulement et transfert de chaleur peut être établie selon les critères de similitude, par adimensionnement des lois de conservation. Cette analyse portant sur les phénomènes thermique et hydraulique, nous considérons la modélisation de la purification en zone refroidie excluant tout phénomène de cristallisation de la zone de dépôt.

### V.5.1 Mise en forme adimensionnelle des équations phénoménologiques

D'après le paragraphe V.2, c'est le terme de poussée (V-1) qui conditionne la cristallisation des impuretés sur parois, sans lequel le régime d'écoulement du fluide reste piston (Figure V-2). Ce terme, qui couple les grandeurs d'écoulement et de transfert thermique, intervient dans l'équation générale de conservation de la quantité de mouvement selon l'axe  $z$  :

$$\rho \left( \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} - \rho g + \beta \rho g (T - T_{PF}) + \frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \quad (V-4)$$

Ainsi, dans la suite de l'étude, l'optimisation de la cristallisation des impuretés est évaluée vis-à-vis de cette équation. Une analyse dimensionnelle est conduite par identification des grandeurs fondamentales que sont la longueur, le temps et la température. L'équation bilan est mise sous forme adimensionnelle en utilisant les variables adimensionnelles posées arbitrairement suivant les grandeurs spécifiques des pièges froids :

$$v_r^* = \frac{v_r}{v_e} \quad v_z^* = \frac{v_z}{v_e} \quad r^* = \frac{r}{H_{ref}} \quad z^* = \frac{z}{H_{ref}} \quad t^* = t \frac{v_e}{H_{ref}} \quad (V-5)$$

$$T^* = \frac{T - T_{PF}}{T_{sup} - T_{PF}} \quad P^* = \frac{P + \rho g z}{\rho v_e^2} \quad (V-6)$$

Avec  $v_e$  la vitesse en entrée du piège :

$$v_e = \frac{4Q}{\pi d_{ext}^2} \quad (V-7)$$

Il vient, pour un axe  $z$  orienté vers le haut :

$$\begin{aligned} & \rho \left( \frac{v_e^2}{H_{ref}} \frac{\partial v_z^*}{\partial t^*} + \frac{v_e^2}{H_{ref}} v_r^* \frac{\partial v_z^*}{\partial r^*} + \frac{v_e^2}{H_{ref}} v_z^* \frac{\partial v_z^*}{\partial z^*} \right) \\ &= -\frac{\rho v_e^2}{H_{ref}} \frac{\partial P^*}{\partial z^*} + \beta \rho g (T - T_{PF}) + \frac{\mu v_e}{H_{ref}^2} \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial v_z^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\mu v}{H_{ref}^2} \frac{\partial^2 v_z^*}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (V-8)$$

Soit

$$\frac{\partial v_z^*}{\partial t^*} + v_r^* \frac{\partial v_z^*}{\partial r^*} + v_z^* \frac{\partial v_z^*}{\partial z^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial z^*} + Ri.T^* + \frac{1}{Re} \left[ \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left( r^* \frac{\partial v_z^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 v_z^*}{\partial z^2} \right] \quad (V-9)$$

Cette équation adimensionnée fait intervenir les nombres de Reynolds et de Richardson. Ce dernier traduit le rapport des effets de la convection naturelle à ceux de la convection forcée.

$$Re = \frac{\rho v_e H_{ref}}{\mu} \quad (V-10)$$

$$Ri = \frac{g \beta (T_{sup} - T_{PF}) H_{ref}}{v_e^2} = \left[ \frac{\pi^2 g \beta}{16} \right] (T_{sup} - T_{PF}) \left[ \frac{H_{ref} d_{ext}^4}{Q^2} \right] \quad (V-11)$$

Cette équation (V-9) indique que l'impact du gradient thermique sur les recirculations du fluide caloporteur sodium, contre les parois du piège, est caractérisé par le nombre adimensionnel de Richardson. Ainsi, l'optimisation de la cristallisation en surface passe par l'analyse du couplage des paramètres fonction du nombre de Richardson, suivant leur relation définie par ce nombre.

## V.5.2 La zone de refroidissement : une zone de convection mixte

Une zone de refroidissement sans garnissage est plus ou moins sujette aux convections naturelle et/ou forcée du sodium liquide. En effet, le gradient de température imposé en paroi induit une convection naturelle qui impose un écoulement principal en proche paroi (Figure V-2).

### V.5.2.1 Définition d'un nouveau critère de purification

Les essais de simulation réalisés précédemment sur la vitesse d'entrée et la hauteur de refroidissement pour ce cas d'étude ont montré que chercher à optimiser les dépôts d'hydrure de sodium sur parois froides (grande efficacité) ne correspondait pas forcément à minimiser la durée de purification pour laquelle la masse déposée est maximale. Ainsi, il existe un compromis entre efficacité et masse déposée suivant les paramètres de conception et de fonctionnement qui conditionnent les mouvements du fluide.

A noter que ce n'est pas le cas dans la réalité puisque, dans la pratique, l'échangeur externe s'adapte pour maintenir la même puissance extraite. La température en sortie du piège froid ne change pas et correspond au point le plus froid du système. L'efficacité de purification ne diminue pas au cours du temps et la masse maximale déposée sur une série d'études correspond à l'efficacité la plus haute pour une durée de purification donnée. Contrairement aux phases

d'exploitation, cette étude a pour but d'analyser le couplage des phénomènes physiques mis en jeu sans rentrer dans la technologie industrielle des pièges froids.

Ainsi, afin d'évaluer les valeurs optimales de ces paramètres de conception et de conduite, on cherchera à optimiser les critères de purification (efficacité, masse déposée) en fonction de leur relation donnée par le nombre de Richardson.

Pour ce, on cherchera à maximiser le critère de purification  $\xi_p$ , défini comme fonction du produit de l'efficacité  $\varepsilon$  et de la masse déposée  $m_{NaH}$ . Pour faciliter l'analyse des résultats, ce produit est rapporté à la valeur maximale de la masse déposée  $m_{\max}$  obtenue sur la série d'étude de calculs, bornant ainsi ce critère entre 0 et 1 tel que :

$$\xi_p = \varepsilon \frac{m_{NaH}}{m_{\max, NaH}} \leq 1 \quad (V-12)$$

### V.5.2.2 Optimisation des paramètres de fonctionnement et de conception

La purification des pièges froids, en zone refroidie non garnie, est principalement conditionnée par la vitesse du fluide en entrée qui influence l'apport en impuretés ainsi que par le gradient thermique de refroidissement qui génère un écoulement principal contre les parois.

Pour une sursaturation donnée, les paramètres de fonctionnement et de conception qui déterminent leur valeur sont le diamètre externe du piège et le débit imposé pour la vitesse d'entrée et la hauteur de refroidissement pour le gradient de température en parois.

Suivant l'expression du nombre de Richardson défini par l'Equation (V-11), l'étude d'optimisation du critère de purification  $\xi_p$  par rapport au diamètre et au débit est réalisée selon la relation (V-13) et les conditions reportées dans le Tableau V-3. Quant à l'optimisation de ce critère par rapport à la hauteur de refroidissement, l'étude est réalisée selon les conditions reportées dans le Tableau V-4.

$$Ri = fonction \left( \frac{d_{ext}^4}{Q^2} \right) \quad (V-13)$$

Les Figure V-9 à Figure V-11 démontrent qu'il existe, pour un diamètre donné, un débit tel que le critère  $\xi_p$  soit maximal. Les valeurs optimales de ces paramètres, pour les conditions de purification données dans le Tableau V-3, correspondent à un diamètre de 90 cm et à un débit d'environ 3 m<sup>3</sup>/h. Le flux moyen de refroidissement correspondant est de 17,4 kW/m<sup>2</sup>. On peut par ailleurs noter que la valeur de ce critère augmente avec le temps de purification, il gagne 15% sur 2 mois de purification. La Figure V-12 démontre que ce critère  $\xi_p$  est maximal pour une hauteur de 60 cm, selon les conditions données dans le Tableau V-4. Cette valeur correspond à un gradient de température en paroi de 50 °C/m.  $\xi_p$  gagne 30 % sur 4 mois de purification. Pour ce cas test, le flux moyen de refroidissement correspondant est de 15,8 kW/m<sup>2</sup>.

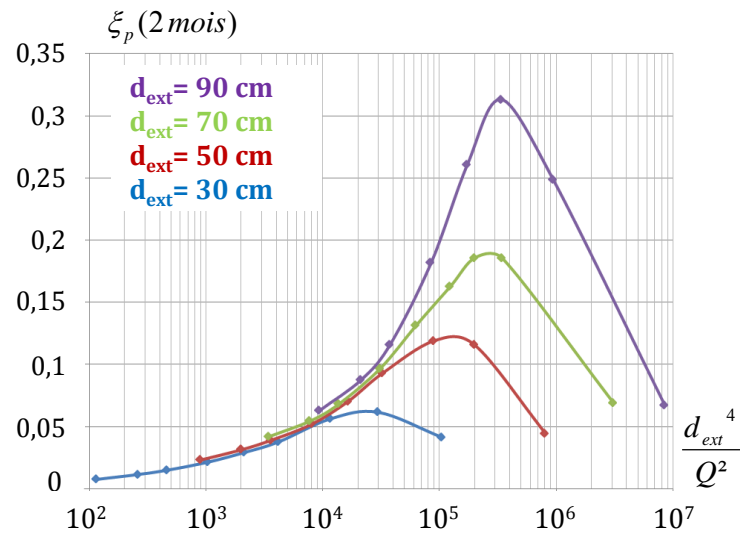


Figure V-9 : Optimisation du critère selon le couple  $(d-Q)$  pour  $t= 2$  mois

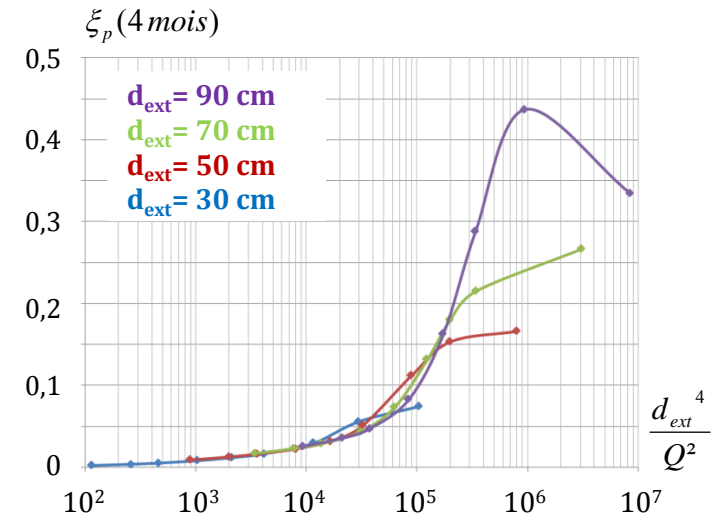


Figure V-10 : Optimisation du critère selon le couple  $(d-Q)$  pour  $t= 4$  mois

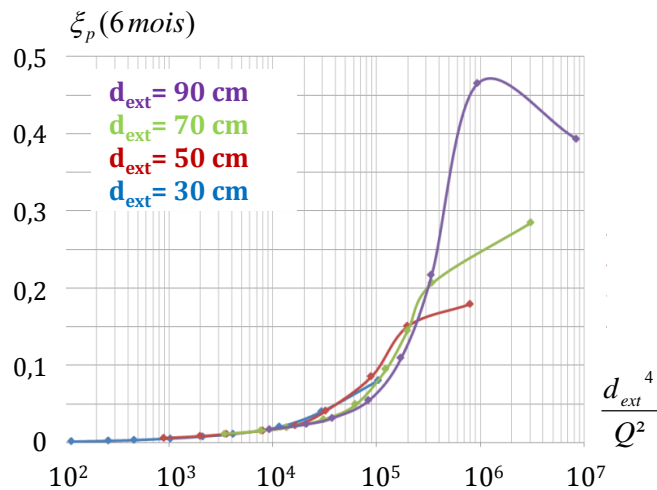


Figure V-11 : Optimisation du critère selon le couple  $(d-Q)$  pour  $t= 6$  mois

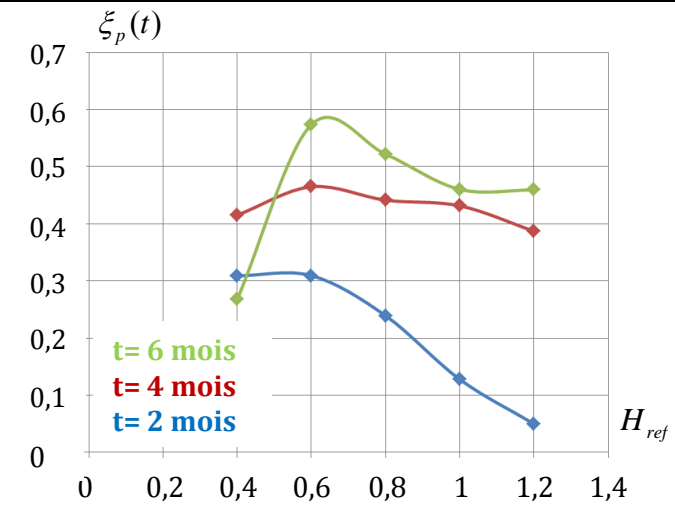


Figure V-12 : Optimisation du critère selon  $H_{ref}$  au cours du temps

## V.6 Conclusion sur la conception et conduite des pièges froids

---

Le modèle permet à ce jour de visualiser l'impact de la cristallisation des impuretés sur l'écoulement et la thermique au sein de la zone de dépôts et à leur voisinage. Il ne prend pas en compte les capacités de l'échangeur à maintenir la température du point froid, positionnée en sodium dynamique, en sortie de la zone refroidie. Ces études de simulation ont été réalisées dans l'optique d'évaluer l'impact du couplage des paramètres de conception et de fonctionnement des pièges froids sur la purification du fluide sodium, sans réadaptation des conditions thermiques en frontière.

Ces essais démontrent que la cristallisation de l'hydrure de sodium sur paroi est fortement conditionnée par un écoulement du fluide contre les surfaces froides du piège. Cet écoulement est déterminé suivant les forces de convections forcée et naturelle, générées notamment par la vitesse du fluide en entrée et le gradient thermique de refroidissement imposé.

Afin de déterminer un jeu optimal de paramètres de conception et de fonctionnement, une étude de sensibilité a été réalisée. Celle-ci met en évidence l'impact de leur couplage sur la cristallisation des impuretés en termes d'efficacité et de masse déposée. L'analyse adimensionnelle des équations des phénomènes physiques mis en jeu révèle que la relation de couplage de ces paramètres est caractérisée suivant l'expression du nombre de Richardson. Cette étude permet d'établir une série d'abaques correspondant à l'optimisation de ces critères pour un jeu de paramètres donnés.

Une étude d'ingénierie de conception et de conduite des pièges froids pourra suivre cette même démarche d'optimisation. Une fois le couple de paramètres optimal déterminé, un couplage avec l'échangeur ou l'imposition d'une contrainte sur la température en paroi pour maintenir constante la puissance extraite échangée devra être réalisé. Ce développement est important pour simuler le remplissage du piège d'un point de vue industriel.



## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Dans le cadre du développement des RNR-Na, la purification du caloporteur sodium doit être optimisée d'une part à travers la technologie et le design des systèmes de pièges froids des futurs réacteurs, et d'autre part au niveau des conditions de fonctionnement adoptées lors des phases de mise en service et d'exploitation de ces systèmes.

Dans cette perspective, un outil de simulation pour l'aide à la conception et à la conduite des pièges froids a été développé. Son originalité résulte du fort couplage des phénomènes physiques mis en jeu dans la purification du sodium, fluide caloporteur des réacteurs à neutrons rapides. En effet, si les conditions thermo hydrauliques conditionnent la localisation du dépôt des impuretés d'oxyde et d'hydruure de sodium cristallisées, la perte de charge engendrée par ces dépôts redistribue les lignes de courant et le transfert thermique de manière évolutive au fur et à mesure de leur accumulation dans le piège froid. L'analyse de ce couplage permet d'appréhender le remplissage de ces systèmes de purification et ainsi d'orienter les choix technologiques en termes de conception, de dimensionnement et de conduite.

Les deux modèles de cristallisation développés sur garnissage et sur parois froides se réfèrent aux problématiques des milieux poreux. L'évolution de la porosité caractérise le remplissage des pièges en impuretés. Son couplage avec les propriétés et grandeurs physiques détermine son impact sur les transferts de masse et de chaleur. Par ailleurs, le modèle de cristallisation sur parois introduit une autre problématique, celle du suivi d'une interface mobile (ou front de cristallisation) se déformant lors de l'accumulation des impuretés d'hydruure de sodium déposées. Il est en effet nécessaire de localiser le dépôt formé afin d'une part, de prendre en compte la nucléation hétérogène des impuretés, observée lors des essais, et d'autre part, de déterminer la géométrie interne offerte à l'écoulement du sodium dans cette zone sans garnissage. La méthode de suivi d'interface adoptée correspond au modèle d'interface diffuse dont l'épaisseur est considérée comme la zone de nucléation des impuretés. C'est cette zone, initiatrice de la cristallisation, qui détermine la position des cristaux. Cependant, les grandeurs additionnelles mises en jeu pour caractériser la zone de nucléation des impuretés et le profil de porosité de l'interface diffuse, imposent un couplage supplémentaire entre les cinétiques de cristallisation et la progression du dépôt, rendant la résolution numérique plus difficile. Pour cette raison, des hypothèses simplificatrices ont été proposées.

La pertinence des modèles de transfert établis repose sur une juste localisation des impuretés, liée aux cinétiques de nucléation, ainsi qu'une bonne estimation de leurs quantités déposées, liée aux cinétiques de croissance. Leur validation s'appuie sur les essais de pièges expérimentaux (ECRIN) ou prototypes (EPINAR) réalisés au CEA de Cadarache : la comparaison des résultats de simulation aux résultats d'essais a permis la validation de la distribution des cristaux respectivement sur garnissage et sur parois froides. Les hypothèses simplificatrices des modèles ont permis d'alléger les calculs tout en préservant une bonne représentativité de la simulation par rapport aux essais expérimentaux utilisés pour la validation. Si la quantité d'impuretés formée est évaluée convenablement, la répartition des dépôts au sein des zones utiles peuvent néanmoins légèrement différer.

En raison d'un fort couplage de l'hydrodynamique avec les transferts thermique et de matière, une incertitude sur les conditions opératoires de ces essais ainsi que sur leur implémentation dans le modèle, notamment au voisinage de la paroi froide, peuvent être à l'origine de cette différence de répartition. Par ailleurs, si ces incertitudes sur les conditions opératoires peuvent jouer en défaveur des résultats escomptés, il se pourrait que la taille des nuclei, supposée constante, induise également une certaine erreur quant à la répartition des masses. L'implémentation d'une dépendance de la taille des nuclei en fonction de la sursaturation permettrait sans doute d'améliorer la précision du modèle.

Dans le cas de la cristallisation de l'hydruure de sodium sur parois froides, les résultats de simulation montrent que la croissance des dépôts est fortement conditionnée par l'écoulement au voisinage de la paroi. Cet apport conséquent en impuretés implique une croissance des dépôts essentiellement en surface du dépôt. D'après l'analyse dimensionnelle réalisée sur les équations bilan, l'optimisation de la purification du sodium résulte du choix d'un couple de paramètres, l'un caractéristique des conditions de fonctionnement et l'autre caractéristique de la conception, selon une relation donnée par le nombre de Richardson. Si cette étude de cas, réalisée sur un piège de géométrie simple, a permis d'appréhender le fort impact du couplage des physiques sur la cristallisation des impuretés, une meilleure prise en compte du profil thermique à la paroi s'avère nécessaire. Un développement basé sur le calcul de l'échange thermique à la paroi, et ainsi du gradient de température et du flux thermique, permettrait d'optimiser la prédiction des zones de dépôt et de leur évolution au cours du temps. Cette perspective est indispensable si l'utilisateur est amené à modifier les conditions opératoires du fluide de refroidissement extérieur dont l'objectif est de maintenir constante la puissance extraite échangée.

Les études de validation réalisées dans ce travail de thèse reposent sur des essais expérimentaux réalisés sur des pièges froids prototypes, dont les conditions opératoires ne sont pas toujours représentatives de cas industriels. Ainsi, les essais sont réalisés avec des concentrations plus élevées, pour en réduire la durée. Pour cette raison, une confrontation des mesures sur des pièges froids de types industriels tels que PSICHOS du réacteur SuperPhénix ou installés sur des réacteurs étrangers, ayant fonctionné sur plusieurs années, serait nettement appréciable en terme de validation des modèles. L'évaluation du remplissage des pièges froids en impuretés peut être réalisée de manière intrusive via une endoscopie du piège ou, au contraire, de manière non intrusive via une mesure de transmission des neutrons dont le taux d'atténuation détermine un profil de répartition des cristaux d'hydruure de sodium.

Au terme de ce travail, l'outil développé permet de prévoir le comportement des pièges froids face à différents scénarios de pollution continue ou discontinue. Le suivi de l'évolution des critères de performance, tels que la vitesse de purification et la capacité de remplissage du piège, permet d'optimiser la géométrie de nouveaux pièges froids et de valider leur dimensionnement, répondant à un cahier des charges préalablement établi.

En fonctionnement, par le suivi de la quantité de pollution introduite dans le réacteur et de leur remplissage, tout en tenant compte des règles de pilotage adoptées, l'outil permettra de prédire la durée de vie résiduelle et ainsi de programmer toute opération de changement ou de régénération par un traitement adapté.



## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-1 : Réacteurs à neutrons rapides .....	4
Figure I-2 : Origine des principales sources de pollutions dans le circuit primaire .....	5
Figure I-3 : Origine des principales sources de pollutions dans le circuit intermédiaires.....	5
Figure I-4 : Diminution des solubilités d'hydrogène et d'oxygène avec l'abaissement de température (corrélations de (Wittingham 1976) pour l'hydrogène et de (Noden 1972) pour l'oxygène) .....	7
Figure I-5 : Disposition des systèmes de purification (SP) primaire(I) et secondaire(II).....	8
Figure I-6 : Températures de saturation correspondant aux solubilités limites d'hydrogène et d'oxygène.....	9
Figure I-7 : Diagramme d'Ostwald-Miers ( $C=f(T)$ pour une impureté déterminée) .....	10
Figure I-8 : Schéma récapitulatif des différents types de nucléation .....	12
Figure I-9 : Evolution de la vitesse de nucléation $J$ en fonction de la sursaturation $S_s$ .....	13
Figure I-10: Etapes de croissance d'un soluté en solution .....	14
Figure I-11 : $(C_e - C_{in}) > (C_{in} - C_{eq})$ Croissance limitée par la diffusion.....	15
Figure I-12 : $(C_e - C_{in}) < (C_{in} - C_{eq})$ Croissance limitée par l'intégration .....	15
Figure I-13 : Piège Froid du circuit primaire de la centrale Phénix .....	16
Figure I-14 : Piège Froid de démonstration (miniature) de l'école Sodium du CEA de Cadarache .....	16
Figure I-15 : Principe de purification par cristallisation dans un Piège Froid.....	17
Figure I-16 : Contributions respectives de la nucléation et croissance dans l'efficacité (Latgé, 1981) .....	19
Figure I-17 : Ecoulement longitudinal.....	21
Figure I-18 : Ecoulement radial.....	21
Figure I-19 : Piège Froid longitudinal doté d'une zone adiabatique.....	21
Figure I-20 : Piège Froid radial doté d'une zone adiabatique .....	21
Figure I-21 : Piégeage de l'hydrure sur les parois froides .....	22
Figure I-22 : Piège Froid PSICHOS de SPHX.....	23
Figure II-1 : Couplage des phénomènes physiques intervenants dans un élément de volume du PF .....	31
Figure II-2 : Distribution de l'écoulement au sein d'un piège à zones confondues et localisation de la cristallisation des impuretés (zone garnie et zone refroidie) .....	32
Figure II-3 : Piège à zones distinctes (zone refroidie non garnie et zone isotherme à garnissage) .....	33
Figure II-4 : Mousse alvéolaire comme milieu poreux .....	37
Figure II-5 : Empilement de couches pour un garnissage.....	39
Figure II-6 : Comparaison des conductivités effectives classique d'un milieu poreux et celle d'un garnissage pour $i=Na_2O$ , $1/\hat{n}_{ma}=4mm$ , $d_{fi_o}=0,3mm$ et $cf=1$ .....	40
Figure II-7 : Rétrécissement de la section de passage entre zone libre et zone garnie .....	61
Figure II-8 : Visualisation de l'interface comme diffuse .....	63

Figure II-9 : Distribution d'une discontinuité au sein de l'interface .....	63
Figure II-10 : Evolution de la variable du champ de phase $\Psi$ à travers l'interface diffuse .....	64
Figure II-11 : Exemple d'évolution de la fraction de vide via $(1-\phi)$ au sein d'un dépôt type dendritique .....	66
Figure II-12 : Délimitation de la cristallisation par nucléation et croissance selon les courbes de solubilité et de sur-solubilité .....	67
Figure II-13 : Délimitation de la cristallisation par nucléation et croissance au sein du dépôt formé (schéma non à l'échelle) .....	68
Figure II-14 : Profil théorique de la cinétique de nucléation au sein du dépôt formé pour $(z,t)$ donné .....	69
Figure II-15 : Comparaison des épaisseurs de l'interface diffuse (imposées) et des zones de nucléation (calculées) .....	72
Figure II-16 : Evolution de la variable du modèle d'interface diffuse $\Psi$ pour tout $(z,t)$ .....	73
Figure II-17 : Profil de la porosité au sein de l'interface diffuse pour $(z,t)$ donné .....	75
Figure II-18 : Visualisation du dépôt pour $\Psi > 0$ .....	79
Figure II-19 : Visualisation du dépôt pour $\Psi_r > 0$ .....	79
Figure II-20 : Description des phénomènes de transfert de masse au sein d'un élément de volume .....	81
Figure III-1 : Croissance d'un cristal isolé au niveau de la courbure d'un fil de laine d'acier (Latgé 1981) .....	94
Figure III-2 : Architecture du piège ECRIN .....	95
Figure III-3 : Représentation des différentes architectures de piège froid .....	98
Figure III-4 : Détermination la zone de sursaturation nécessaire à la cristallisation observée expérimentalement lors de l'Essai 1 (ici « * » réfère à la sursaturation) .....	99
Figure III-5 : T1.1 Profil de Concentration d'Oxygène (ppm) .....	101
Figure III-6 : T1.1 Profil de Masse cumulée déposée ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) par surface de fil .....	101
Figure III-7 : T1.1 Masse d'oxyde de sodium $\text{mg}/\text{cm}^2$ de fil (pour zone garnie) .....	101
Figure III-8 : T1.2 Profil de Concentration d'Oxygène (ppm) .....	102
Figure III-9 : T1.2 Profil de Masse cumulée déposée ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) par surface de fil .....	102
Figure III-10 : T1.2 Masse d'oxyde de sodium $\text{mg}/\text{cm}^2$ de fil (pour zone garnie) .....	102
Figure III-11 : Détermination de la sursaturation nécessaire à la cristallisation observée expérimentalement de l'Essai 4 (ici « * » réfère à la sursaturation) .....	103
Figure III-12 : T4.1 Profil de Concentration d'Oxygène (ppm) .....	104
Figure III-13 : T4.1 Profil de Masse cumulée déposée ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) par surface de fil .....	104
Figure III-14 : T4.1 Masse d'oxyde de sodium $\text{mg}/\text{cm}^2$ de fil (pour zone garnie) .....	104
Figure III-15 : T4.2 Profil de Concentration d'Oxygène (ppm) .....	105
Figure III-16 : T4.2 Profil de Masse cumulée déposée ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) par surface de fil le long du piège .....	105
Figure III-17 : T4.2 Masse d'oxyde de sodium $\text{mg}/\text{cm}^2$ de fil (pour zone garnie) .....	105
Figure III-18 : Répartition de la masse des impuretés ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) pour l'essai T2.1 de l'Essai 2 .	107
Figure III-19 : Données expérimentales .....	108
Figure III-20 : Simulation du test T2.1 .....	108
Figure III-21 : Simulation du test T2.1 avec $\dot{m}_V^G \rightarrow 2,5 \dot{m}_V^G$ .....	108

Figure III-22 : Définition des zones DP-T <sub>N/G</sub> -FP .....	110
Figure III-23 : Géométrie du piège pour les essais relatifs à l'influence de la surface volumique .....	110
Figure III-24 : Efficacité de purification de Na <sub>2</sub> O obtenues par calcul à l'aide du modèle phénoménologique établi par C. Latgé pour différentes surfaces volumiques de garnissage ....	113
Figure III-25 : Efficacité de purification de l'oxyde de sodium, obtenues par simulation pour les essais relatifs à l'influence de la surface volumiques de garnissage.....	113
Figure III-26 : Géométrie ECRIN pour les essais de refroidissement.....	115
Figure III-27 : Influence de la vitesse de refroidissement sur les efficacités de purification de Na <sub>2</sub> O (« Expérience »).....	116
Figure III-28 : Influence de la vitesse de refroidissement sur les efficacités de purification de Na <sub>2</sub> O (Simulation) .....	116
Figure III-29 : Géométrie ECRIN pour les essais de garnissage .....	117
Figure III-30 : Influence de la disposition du garnissage sur les efficacités de purification de Na <sub>2</sub> O («expérience ») .....	119
Figure III-31 : Influence de la disposition du garnissage sur les efficacités de purification de Na <sub>2</sub> O (Simulation) .....	119
Figure III-32 : Répartition de la masse des impuretés (g/cm <sup>2</sup> ) pour les essais expérimentaux de NaH sur le piège ECRIN.....	122
Figure III-33 : masse déposée NaH Test T1(mg/cm <sup>2</sup> ) Expérimental.....	123
Figure III-34 : masse déposée NaH Test T1(mg/cm <sup>2</sup> ) Simulation.....	123
Figure III-35 : masse déposée NaH Test T2(mg/cm <sup>2</sup> ) Expérimental.....	123
Figure III-36 : masse déposée NaH Test T2(mg/cm <sup>2</sup> ) Simulation.....	123
Figure III-37 : Efficacité obtenue expérimentalement pour le test T2 de NaH.....	123
Figure III-38 : Efficacité obtenue par simulation pour le test T2 de NaH .....	123
Figure III-39 : Efficacité obtenue par simulation pour le test T2 de NaH avec $\dot{m}_V^G \rightarrow 2,85\dot{m}_V^G$ ...	124
Figure III-40 : Résultats expérimentaux d'un essai de co-cristallisation sur le piège ECRIN.....	127
Figure III-41 : Efficacité d'hydruure obtenue par simulation en présence des 2 impuretés.....	127
Figure IV-1 : Piège maquette EPINAR avec zone refroidie non garnie en vue d'un dépôt éventuel d'hydruure sur parois froides .....	131
Figure IV-2 : Piège Prototype du circuit EPINAR .....	134
Figure IV-3 : Carte des dépôts d'hydruure et d'oxyde de sodium.....	134
Figure IV-4 : Evaluation de l'épaisseur de la zone de nucléation en fonction de différentes épaisseurs de d'interfaces imposées, évaluées pour le couple de référence (z <sub>réf</sub> , t <sub>réf</sub> ) .....	137
Figure IV-5 : Evaluation de l'épaisseur de l'interface diffuse en (z <sub>réf</sub> , t <sub>réf</sub> ).....	138
Figure IV-6 : Champ de porosité de NaH pour une cristallisation sur parois froides.....	141
Figure IV-7 : Champ de masse (kg/m <sup>3</sup> ) de NaH pour une cristallisation sur garnissage .....	141
Figure IV-8 : Champ de masse (kg/m <sup>3</sup> ) de Na <sub>2</sub> O pour une cristallisation sur garnissage.....	141
Figure V-1 : Représentation schématique de la zone refroidie du cas d'étude .....	147
Figure V-2 : Influence des recirculations du fluide sur le dépôt engendré sur paroi .....	151
Figure V-3 : Evolution du champ de la porosité au cours du temps .....	153
Figure V-4 : Evolution de l'efficacité sur 2 mois de purification.....	154
Figure V-5 : Efficacités pour différents débits et diamètres d'entrée sur 6 mois de purification	157

Figure V-6 : Masses [kgNaH] déposées pour différents débits et diamètres d'entrée sur 6 mois de purification .....	158
Figure V-7 : Efficacité en fonction de la hauteur de refroidissement.....	160
Figure V-8 : Masse [kgNaH] en fonction de la hauteur de refroidissement.....	160
Figure V-9 : Optimisation du critère selon le couple (d-Q) pour t= 2 mois .....	164
Figure V-10 : Optimisation du critère selon le couple (d-Q) pour t= 4 mois .....	164
Figure V-11 : Optimisation du critère selon le couple (d-Q) pour t= 6 mois .....	164
Figure V-12 : Optimisation du critère selon $H_{ref}$ au cours du temps.....	164

Tableau II-1 : Evolution de la conductivité effective dynamique en fonction de la vitesse du fluide sodium .....	41
Tableau II-2 : Equations et variables indépendantes du modèle de cristallisation sur garnissage .....	50
Tableau II-3 : Grandeurs mises en jeu et leur modèle de calcul dans le modèle de cristallisation sur garnissage .....	51
Tableau II-4 : Paramètres mis en jeu dans le modèle de cristallisation sur garnissage.....	55
Tableau II-5 : Equations et variables indépendantes du modèle de cristallisation sur parois froides .....	83
Tableau II-6 : Grandeurs mises en jeu et leur modèle de calcul dans le modèle de cristallisation sur parois froides.....	85
Tableau II-7 : Paramètres mis en jeu dans le modèle de cristallisation sur parois froides .....	88
Tableau III-1: Conditions opératoires des différents essais ECRIN .....	96
Tableau III-2 : Comparaisons « expérimental/simulation » des zones métastables pour les tests de l'Essai1.....	103
Tableau III-3 : Comparaisons « expérimental/simulation » des zones métastables pour les tests de l'Essai4.....	106
Tableau III-4 : Conditions de purification pour essais relatifs à l'influence de la surface volumiques .....	111
Tableau III-5 : Comparaison des valeurs d'efficacité de purification (%) pour essais relatifs à l'influence de la surface volumiques .....	112
Tableau III-6 : Conditions de purification pour les essais relatifs à l'influence de différentes vitesses de refroidissement.....	114
Tableau III-7 : Données du refroidissement imposé en paroi .....	114
Tableau III-8 : Comparaison des valeurs d'efficacité de purification (%) pour des essais à différentes vitesses de refroidissement.....	115
Tableau III-9 : Conditions de purification pour les essais de différentes dispositions de garnissage.....	117
Tableau III-10 : Comparaison des valeurs d'efficacité de purification (%) pour différentes dispositions de garnissage .....	118
Tableau III-11 : Conditions opératoires des différents essais ECRIN pour la cristallisation de NaH .....	121
Tableau III-12 : Conditions opératoires pour les essais de co-cristallisation sur le piège ECRIN .....	126
Tableau IV-1 : Conditions opératoires pour l'essai EPINAR.....	132

Tableau IV-2 : Résultats de purification pour l'hydruure et l'oxyde de sodium pour l'essai EPINAR .....	133
Tableau IV-3 : Comparaison des épaisseurs des interfaces diffuses imposées et des zones de nucléation.....	137
Tableau IV-4 : Epaisseurs de dépôts et masses cristallisées sur parois obtenues en fin d'essai	139
Tableau IV-5 : Comparaison des masses d'hydruure et d'oxyde de sodium obtenues en fin d'essai .....	142
Tableau V-1 : Evaluation du flux thermique surfacique moyen ( $\text{kW/m}^2$ ) en fonction du diamètre et débit sans prise en compte de la cristallisation.....	149
Tableau V-2 : Données tests pour l'évaluation de la force de poussée sur l'écoulement .....	150
Tableau V-3 : Données tests pour l'évaluation de l'influence de la vitesse d'écoulement .....	155
Tableau V-4 : Données tests pour critère de gradient de température.....	159



# ANNEXES

---

## **CHAPITRE I**

**AI.1/ BOUCLE DE PURIFICATION DU CIRCUIT INTERMEDIAIRE (p. 176)**

**AI.2/ ARCHITECTURE DES PIEGES FROIDS (p. 177)**

## **CHAPITRE II**

**A.II.1/ LOIS GENERALES DES CINETIQUES DE NUCLEATION ET CROISSANCE (p. 182)**

**A.II.2/ CONDUCTIVITE STATIQUE EFFECTIVE D'UN GARNISSAGE (p. 186)**

## **CHAPITRE III**

**A.III.1/ DETERMINATION DE LA MASSE D'OXYDE DE SODIUM DEPOSEE SUR UN ECHANTILLON DE TRICOT D'ACIER (p. 191)**

**A.III.2/ L'INDICATEUR DE BOUCHAGE (IB) (p. 192)**

**A.III.3/ RAYON DU NUCLEUS FONCTION DE LA SURSATURATION (p. 194)**

## **CHAPITRE IV**

**A.IV.1/ PROFIL DE TEMPERATURE IMPOSE EN PAROI LORS DE L'ESSAI EPINAR (p. 196)**

**A.IV.2/ LOCALISATION DU PASSAGE ENTRE ZONES GARNIE ET NON GARNIE (p. 197)**

**A.IV.3/ LOCALISATION DES PRISES EN VUE SUR LE PIEGE EPINAR (p. 198)**

## AI.1/ BOUCLE DE PURIFICATION DU CIRCUIT INTERMEDIAIRE

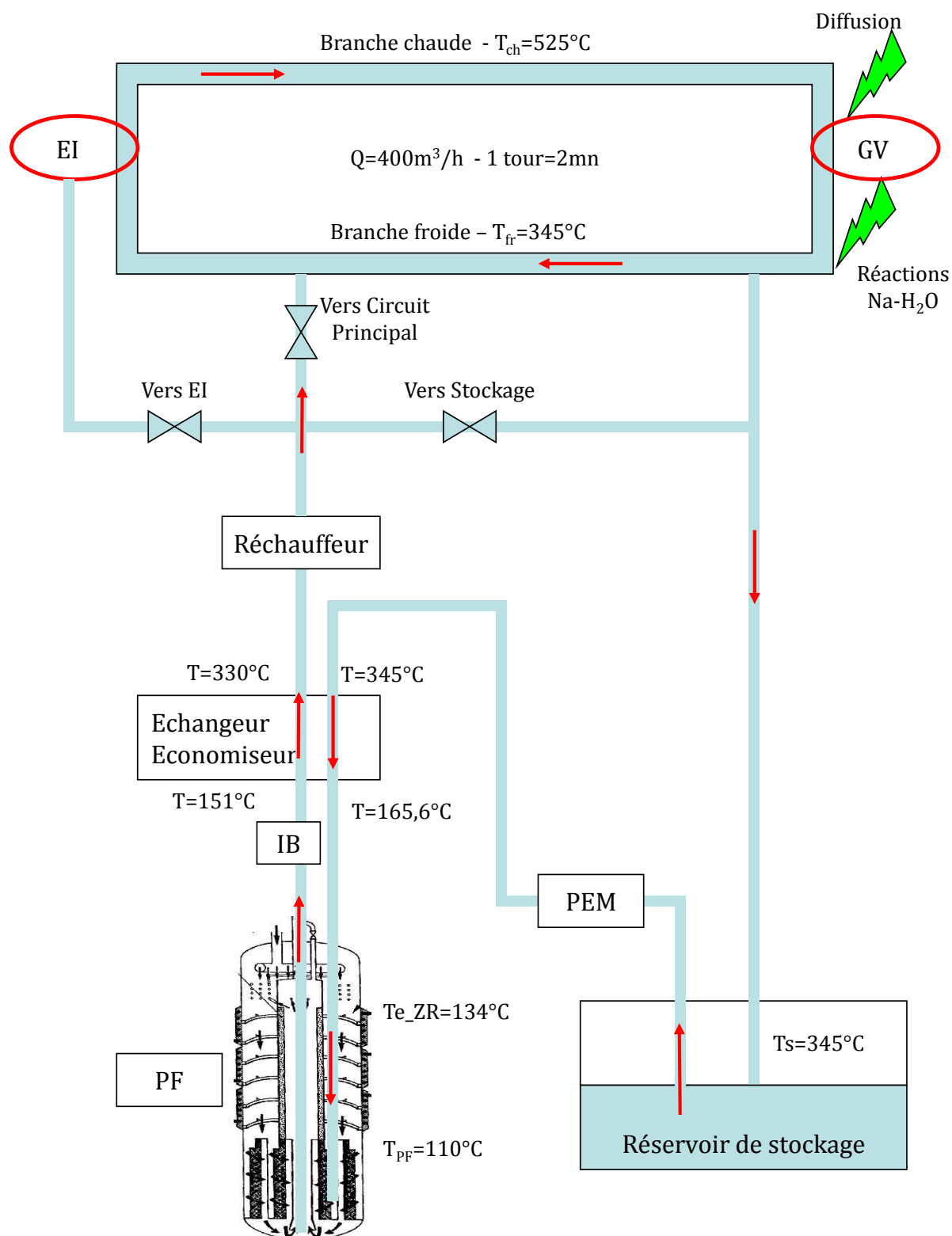


Figure A- 1: Description de la boucle de purification (Températures données à titre indicatif)



## AI.2/ ARCHITECTURE DES PIEGES FROIDS

- **Pièges à 1 zone :**

Les premiers pièges froids utilisés dans les années 50 au Knolis Atomic Power Laboratory (USA) étaient des cylindres refroidis extérieurement et remplis d'acier poreux pour retenir l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ . Les performances n'étaient que très peu satisfaisantes en raison d'un bouchage trop rapide.

D'autres garnissages furent alors utilisés comme les anneaux de Rashig, des grilles d'acier inoxydable ou encore des lamelles d'acier en verre. Cependant, le succès obtenu en utilisant la laine d'acier conduisit à opter pour ce garnissage. Les anneaux Pall ont été utilisés par les allemands, pour les réacteurs KNK2 et SNR300.

La formation des cristaux étant favorisée en présence de garnissage, les pièges à une zone sont caractérisés par un important garnissage (pas toujours optimisé) et un gradient thermique le long de ce garnissage. Parmi les premiers de ce type, sont souvent cités le piège du circuit primaire du réacteur ENRICO FERMI (USA) (Figure A- 2) ainsi que celui du circuit primaire du réacteur RAPSODIE (Cadarache) (Figure A- 3).

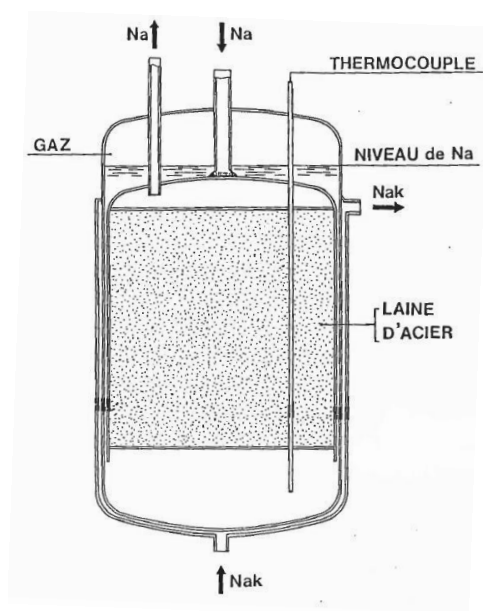


Figure A- 2: Piège Froid ENRICO FERMI(USA)

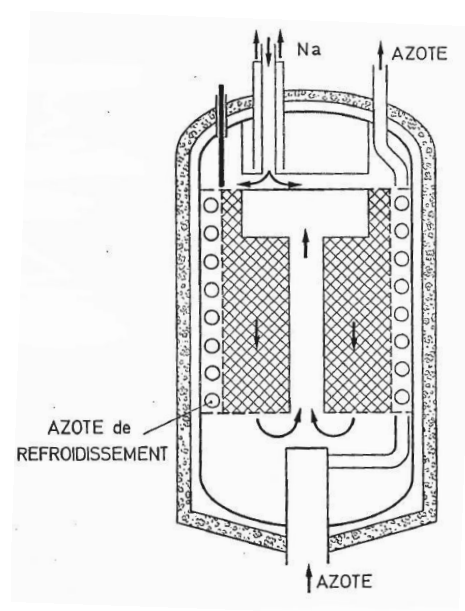


Figure A- 3: Piège Froid RAPSODIE

Si ces pièges retiennent bien les impuretés, ils ont cependant une capacité réduite. En effet, les dépôts sont concentrés sur une faible hauteur dans la partie basse. De plus, les dépôts peuvent obstruer les passages étroits provoquant ainsi un bouchage prématuré. C'est notamment le cas lorsque l'économiseur de chaleur est extérieur au piège (Figure A- 4), le contrôle de la température d'entrée étant alors délicate. Ce fut notamment le cas pour le piège froid du circuit primaire du réacteur allemand SNR300, lors de la campagne de purification initiale. Le piège du circuit primaire du réacteur PHENIX (Figure A- 5) possédait donc une amélioration par rapport à ces prédécesseurs.

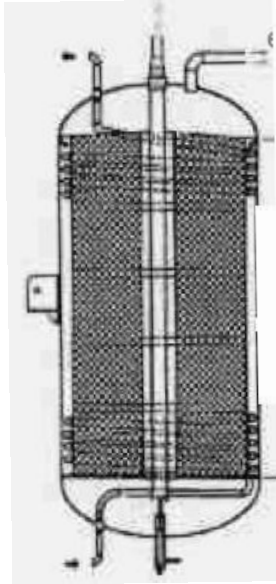


Figure A- 4: Piège Froid PHENIX d'un circuit intermédiaire

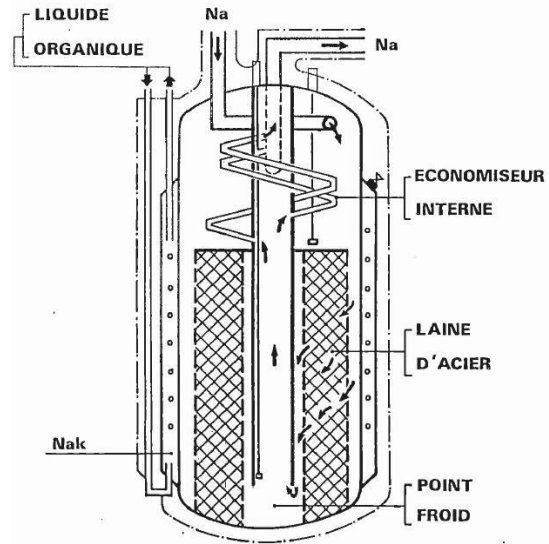


Figure A- 5: Piège Froid PHENIX du circuit primaire

- **Pièges à 2 zones :**

Certains pièges ont été conçus en supposant que la formation des cristaux d'impuretés avait lieu au sein du sodium liquide et que la laine d'acier ne jouait alors qu'un rôle de filtre. Ceci était plus particulièrement le cas pour l'hydrure de sodium.

D'après ces hypothèses, l'intérieur des pièges peut être divisé en deux zones :

- une zone de refroidissement où le sodium atteint une température inférieure à la température de saturation, les cristaux peuvent alors se former puis grossir ;
- une zone de filtration où les cristaux sont arrêtés et peuvent continuer à grossir.

Le piège EPINAR (Figure A- 6) construit au CEA, constitue un piège à deux zones à échelle réduite : il a été initialement conçu pour valider le taux de remplissage en oxyde de sodium du piège froid, intégré au réacteur, du circuit primaire de SuperPhénix. En effet l'oxygène dissous est l'impureté prépondérante, d'un circuit primaire, en raison des campagnes de manutention d'assemblages combustible périodiques qui introduisent cette pollution. Les résultats obtenus ont permis de valider le taux de remplissage, tout en montrant qu'il y avait nucléation hétérogène sur le garnissage. Ce concept de piège froid a ensuite été testé pour évaluer ses performances vis-à-vis de l'hydrogène dissous, impureté prépondérante de piège froid installé sur un circuit intermédiaire. Lors de son utilisation, les essais réalisés n'ont pas permis de valider les hypothèses émises sur un mécanisme de nucléation homogène, puis sur la filtration dans le garnissage situé en zone isotherme, à la température du point froid du piège : l'essentiel des cristaux se sont formés dans la partie supérieure sans garnissage, sur les parois froides.

Contrairement aux pièges antérieurs, le modèle EPINAR, le piège de SuperPhénix (Figure A- 7), et les pièges de Phénix ont été conçus pour que l'écoulement dans le garnissage soit radial, ce qui prévient alors d'un éventuel bouchage. Le prototype d'EFR dit « PIRAMIDE » est également un piège dont la conception interne évite un quelconque bouchage puisqu'il existe une voie « libre » entre les différents garnissages qui le composent (Figure A- 8).

Par ailleurs, des chercheurs indiens (Hemanath et al. 2010) ont proposé une « composition » mixte des deux pièges PSICHOS et PIRAMIDE (Figure A- 9), ce piège étant un concept « virtuel », non validé expérimentalement.

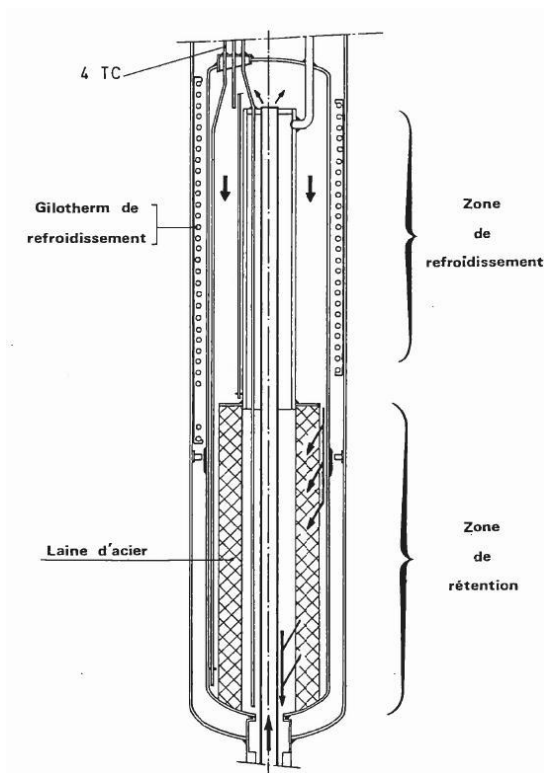


Figure A- 6: Piège Froid EPINAR

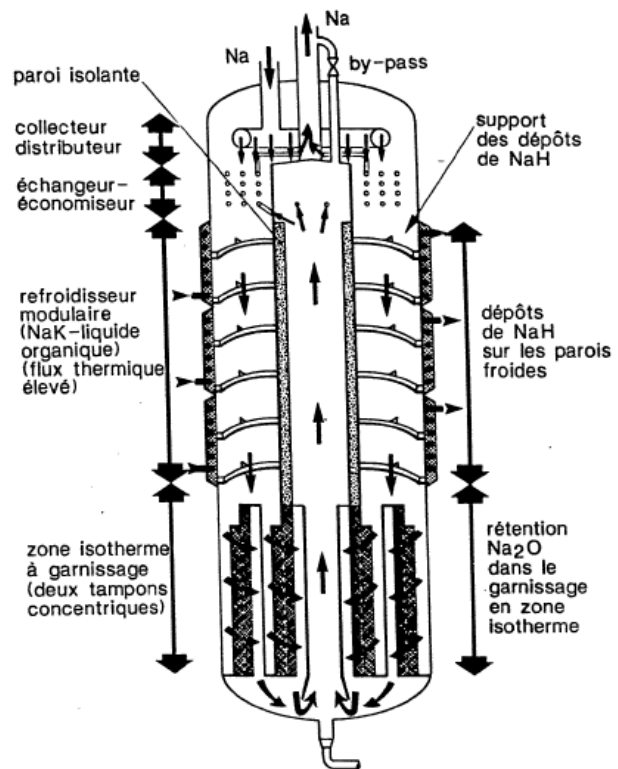


Figure A- 7: Piège Froid PSICHOS de SPX

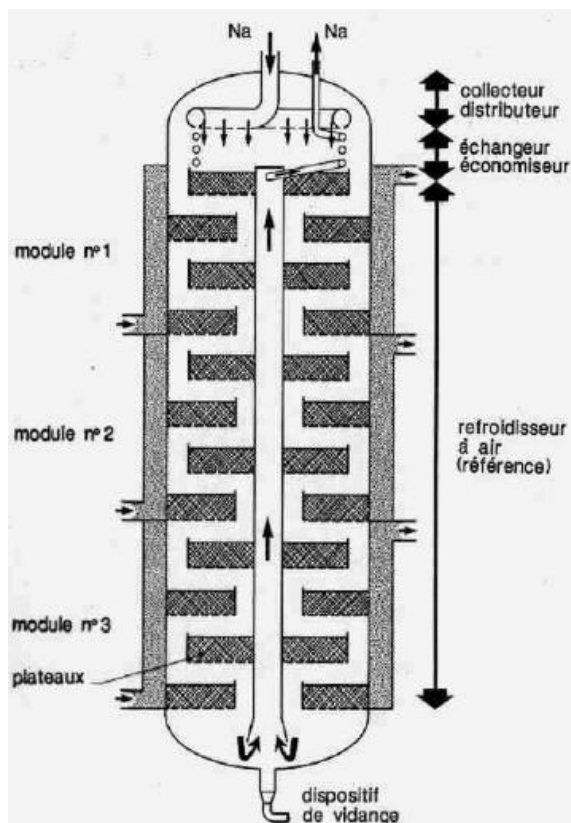


Figure A- 8: Prototype EFR  
Piège froid PIRAMIDE

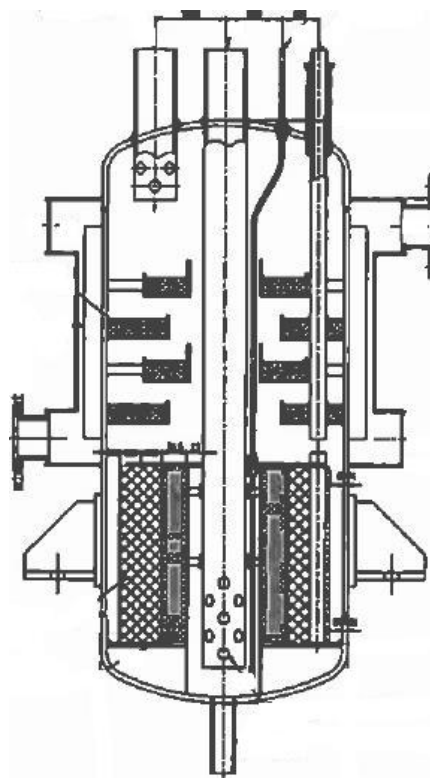


Figure A- 9: Piège froid  
modèle Indien

- **Pièges à 3 zones**

Les chercheurs russes supposent en plus que les cristaux formés dans la zone de refroidissement peuvent être séparés du sodium liquide par décantation sous l'effet de la différence de densité entre l'impureté solide et le liquide. C'est la raison pour laquelle les pièges qu'ils utilisent comportent non seulement les deux zones précédentes mais aussi une zone de décantation où une partie des cristaux peuvent grossir et les éléments les plus lourds peuvent se déposer (Figure A- 10 et Figure A- 11). Cette zone est dédiée principalement au piégeage de l'hydroxyde de sodium, par gel, suite à une réaction Na-eau.

Les chercheurs anglais ont utilisé aussi des pièges à trois zones (refroidissement, décantation, filtration) sur le circuit primaire du réacteur de DOUNRAY (Figure A- 12).

D'après leurs hypothèses, la filtration est donc assurée par la laine d'acier, cependant ces filtres constituent un endroit d'accumulation locale des impuretés et donc de bouchage préférentiel. (Ivanovski et al. 1960) ont préconisé l'emploi de nouveaux pièges sans zone de filtration donc sans laine d'acier (Figure A- 13), les cristaux étant alors retenus uniquement par décantation. Ces pièges n'ont jamais été mis en œuvre sur un réacteur soviétique.

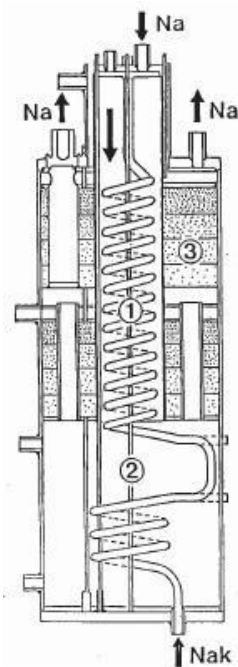


Figure A- 10: Piège Froid URSS

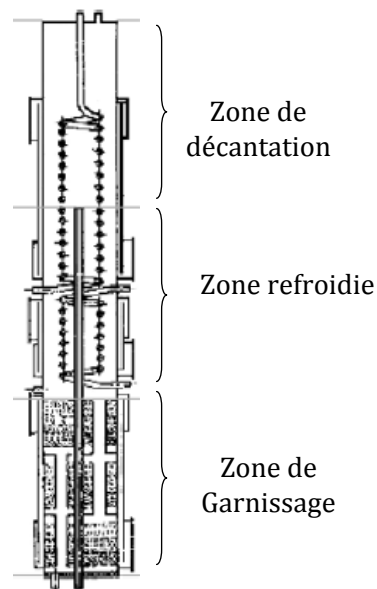


Figure A- 11: Prototype pour réacteur russes BN-350-600

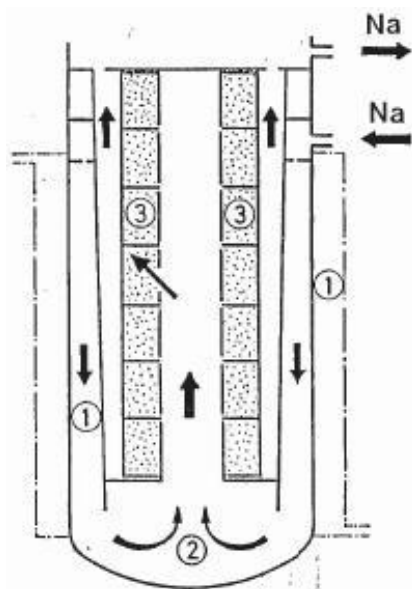


Figure A- 12: Piège Froid UK

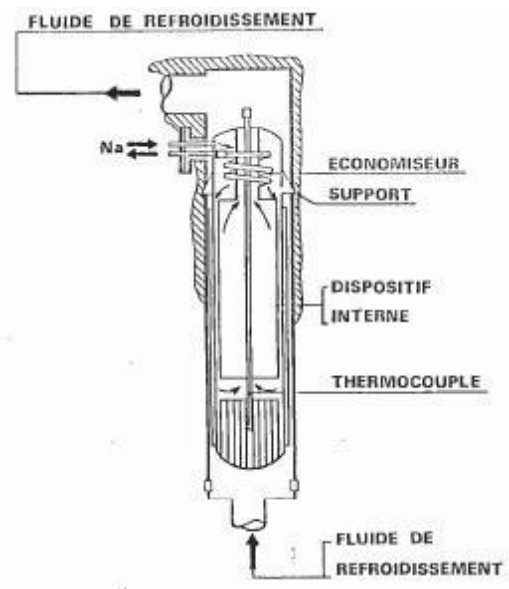


Figure A- 13: Piège Froid sans garnissage

Des considérations relatives à la régénération des pièges ont aussi conduit des chercheurs américains à expérimenter des pièges sans laine d'acier. Ces pièges ne semblent pas cependant avoir donné satisfaction du point de vue de la purification. En effet, il a été montré expérimentalement que l'oxyde de sodium ne pouvait se cristalliser que sur du garnissage, seul l'hydruure possédant l'avantage de se cristalliser en paroi, sans garnissage dans des conditions bien spécifiques. Ainsi, il semblerait bien que la laine d'acier joue un rôle autre que celui de filtre : elle est nécessaire à la nucléation des impuretés.

## A.II.1/ LOIS GENERALES DES CINETIQUES DE NUCLEATION ET CROISSANCE

Remarque importante : dans cette Annexe, les concentrations sont données en ppm.

Pour chacune des impuretés, les cinétiques de nucléation et croissance ont été établies sur des concepts à géométrie simple. Les cinétiques se présentent sous une même forme généralisée (Latgé 2009). Ces vitesses de nucléation et croissance  $\dot{m}^X$  sont données pour une espèce i (Na<sub>2</sub>O ou NaH) en [kg<sub>Na2O</sub>/s] ou [kg<sub>NaH</sub>/s] :

$$\dot{m}_i^X = \frac{1}{\sigma_{M,i}} \left( k o_i^X \exp\left(-\frac{E_i^X}{RT}\right) S_i^X(t) (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^X} \right) \quad (A- 1)$$

Etant donné que seule la nucléation primaire hétérogène est considérée, la surface de référence concernant la cinétique de nucléation  $S^N$  correspond au support étranger. En ce qui concerne la cinétique de croissance, la surface  $S^G$  correspond à la surface offerte par les nuclei déposés et à celle offerte par les couches inférieures de cristaux déjà formées.

### ➤ Expression de la surface de nucléation

L'évolution de la surface offerte à la nucléation peut s'écrire, pour une impureté spécifique, comme:

$$S^N(t) = S_o \sigma_{li}(t, T) \quad (A- 2)$$

Avec :

- $S_o$  surface initiale de garnissage ou de surfaces froides contenue dans un élément de volume donné et qui pourrait éventuellement dépendre de la côte ou du rayon du piège [m<sup>2</sup>]
- $\sigma_{li}$  désigne la fraction de surface libre sur les fils, fonction des cinétiques explicitée comme :

$$\sigma_{li}(t, T) = \frac{S_o - n_c(t, T) S_c(t, T) \cdot \sigma_{so}'}{S_o} \quad (A- 3)$$

Où :

- $n_c$  désigne le nombre de cristaux contenus à la date t, au niveau correspondant à la température T, dans un élément de volume donné
- $S_c$  désigne la surface de la projection de la section équatoriale d'un cristal sphérique de l'élément de volume considéré (Figure A- 14)
- $\sigma_{so}'$  désigne le rapport de la surface  $S_o$  de la projection d'une section d'un octaèdre sur la surface  $S_c$  d'une sphère de même volume que l'octaèdre

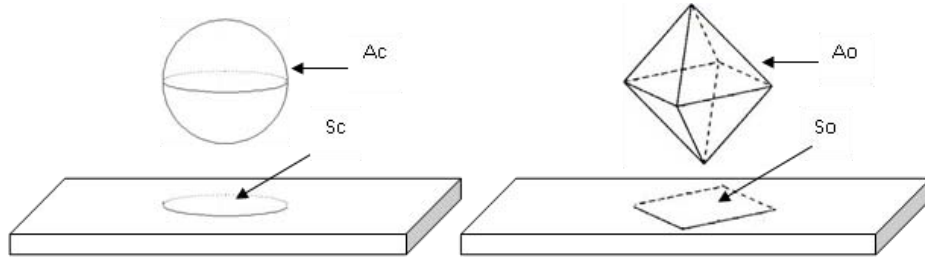


Figure A- 14: Projection des sections d'une sphère (C) et octaèdre(O)

$$\sigma_{so}' = \frac{Sc(t,T)}{So(t,T)} \quad (A- 4)$$

Remarque :  $\sigma_{so}'$  dépend de la section de l'octaèdre considérée, mais sa valeur moyenne est très proche de celle de  $\sigma_{so}$  qui correspond au rapport des surfaces d'une sphère et octaèdre de même volume :

$$\sigma_{so} = \frac{Ac(t,T)}{Ao(t,T)} \approx \sigma_{so}' \quad (A- 5)$$

Soit  $m_i^x$  la masse déposée par nucléation ou par croissance à la date t dans l'élément de volume considéré :

$$m_i^x(t,T) = \int_0^t \frac{d}{dt} (\dot{m}_i^x(u,T)) du \quad (A- 6)$$

La surface Sc d'un cristal est définie comme:

$$Sc(t,T) = \pi \left[ \frac{m^G(t,T) + m^N(t,T)}{n_c(t,T)} \cdot \frac{3}{4\pi\rho_c} \right]^{2/3} \quad (A- 7)$$

D'où

$$\sigma_{li}(t,T) = 1 - N_c(t,T)^{1/3} \pi \frac{\sigma_{so}}{S_o} \left[ \left( m^G(t,T) + m^N(t,T) \right)^{2/3} \left( \frac{3}{4\pi\rho_c} \right)^{2/3} \right] \quad (A- 8)$$

Or

$$n_c(t,T) = \frac{1}{V_c \rho_c} m^N(t,T) = m^N(t,T) \frac{3}{4\pi r_n^3 \rho_c} \quad (A- 9)$$

Avec  $r_n$  le rayon d'un nucleus.

Hypothèse : bien qu'en théorie le rayon critique du nucleus dépende de la sursaturation, un tel niveau de détail ne sera pas envisagé et sera pris constant dans la suite de l'étude.

On déduit alors :

$$\sigma_{li}(t, T) = 1 - \frac{\sigma_{so}}{S_o} \left[ \left( m^N(t, T) \left( \frac{3}{4\pi r_n^3 \rho_c} \right) \right)^{1/3} \pi (m^G(t, T) + m^N(t, T))^{2/3} \left( \frac{3}{4\pi \rho_c} \right)^{2/3} \right] \quad (A-10)$$

$$\sigma_{li}(t, T) = 1 - \frac{3}{4} \left( \frac{\sigma_{so}}{r_n \rho_c} S_o \right) \left[ m^N(t, T)^{1/3} (m^G(t, T) + m^N(t, T))^{2/3} \right]$$

En posant :

$$K(t, T) = \left( m^N(t, T) \right)^{1/3} \left( m^G(t, T) + m^N(t, T) \right)^{2/3} \quad (A-11)$$

L'expression de la surface de nucléation s'écrit alors :

$$S^N(t) = \left[ S_0 - \frac{3}{4} \left( \frac{\sigma_{so}}{r_n \rho_c} \right) K(t, T) \right] \quad (A-12)$$

### ➤ Expression de la surface de croissance

L'évolution de la surface offerte à la croissance peut s'écrire, pour une impureté spécifique, comme:

$$S^G(t) = N_c(t, T) S_c(t, T) \cdot \sigma_{so} \cdot \gamma = n_c(t, T) 4\pi r_c(t, T)^2 \cdot \sigma_{so} \cdot \gamma \quad (A-13)$$

Avec :

- $\gamma$  qui désigne la fraction de surface de l'octaèdre qui peut grossir (7 faces sur 8)
- $r_c$  le rayon du cristal sphérique

Hypothèse : on supposera que tous les cristaux, pour des conditions de sursaturation identiques, ont la même taille. Ainsi :

$$r_c(t, T) = \left( \frac{m^G(t, T) + m^N(t, T)}{n_c(t, T)} \frac{3}{4\pi \rho_c} \right)^{1/3} \quad (A-14)$$

Il vient :

$$S^G(t) = 3 \left( \frac{\sigma_{so} \cdot \gamma}{r_n \rho_c} \right) \left( m^N(t, T) \right)^{1/3} \left( m^G(t, T) + m^N(t, T) \right)^{2/3} = 3 \left( \frac{\sigma_{so} \cdot \gamma}{r_n \rho_c} \right) K(t, T) \quad (A-15)$$



L'expression de la surface de croissance s'écrit alors :

$$S^G(t) = 3 \left( \frac{\sigma_{so} \gamma}{r_n \rho_c} \right) K(t, T) \quad (A-16)$$

➤ **Lois des cinétiques de nucléation et croissance**

D'après les expressions des surfaces de nucléation et croissance, les cinétiques s'écrivent sous la forme :

➤ Pour la nucléation

$$\begin{aligned} \dot{m}_i^N &= \frac{1}{\sigma_{M,i}} \left( k_{oi}^N \exp\left(-\frac{E_i^N}{RT}\right) \left[ S_0 - \frac{3}{4} \left( \frac{\sigma_{so}}{r_n \rho_i} \right) K(t, T) \right] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^N} \right) \\ \dot{m}_i^N &= \left( a_i^N \exp\left(-\frac{E_i^N}{RT}\right) [S_0 + c_i^N K(t, T)] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^N} \right) \end{aligned} \quad (A-17)$$

➤ Pour la croissance

$$\begin{aligned} \dot{m}_i^G &= \frac{1}{\sigma_{M,i}} \left( k_{oi}^G \exp\left(-\frac{E_i^G}{RT}\right) \left[ 3 \left( \frac{\sigma_{so} \gamma}{r_n \rho_i} \right) K(t, T) \right] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^G} \right) \\ \dot{m}_i^G &= \left( a_i^G \exp\left(-\frac{E_i^G}{RT}\right) [c_i^G K(t, T)] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^G} \right) \end{aligned} \quad (A-18)$$

D'après les Equations (A- 17) et (A- 18), les cinétiques de nucléation et croissance sont relativement similaires. Leur expression peut ainsi être généralisée sous une même loi en faisant intervenir les paramètres (a-b-c) tels que :

$$\dot{m}_i^X = \left( a_i^X \exp\left(-\frac{E_i^X}{RT}\right) [b_i^X S_0 + c_i^X K(t, T)] (C_i(T) - C_{sat,i}(T))^{n_i^X} \right) \quad (A-19)$$

## A.II.2/ CONDUCTIVITE STATIQUE EFFECTIVE D'UN GARNISSAGE

### ➤ La conductivité effective statique d'un treillis

Soit un treillis de diamètre du fil initial  $d_{fio}$  et où  $\hat{n}_{ma}$  représente le nombre de maille par unité de longueur. Supposons un enchevêtrement des fils comme indiquée dans la Figure A- 15:

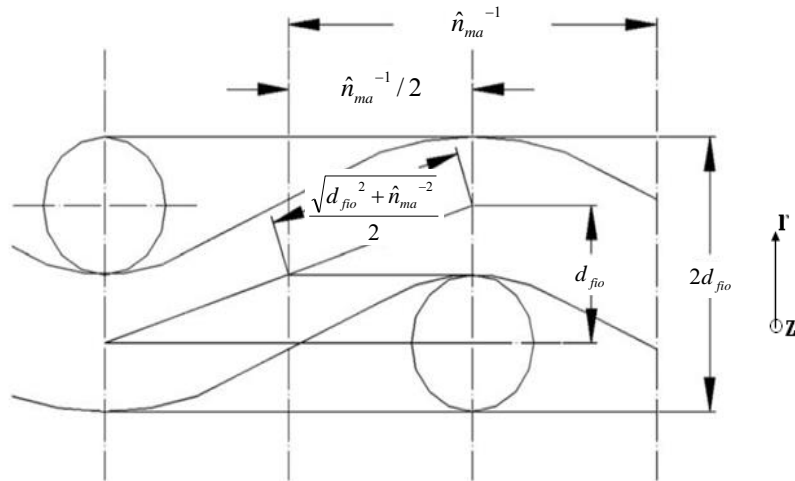


Figure A- 15: relations géométriques d'une maille (Li and Peterson 2006)

Un élément de maille d'un treillis peut se schématiser suivant trois zones décrites sur la Figure A- 16.

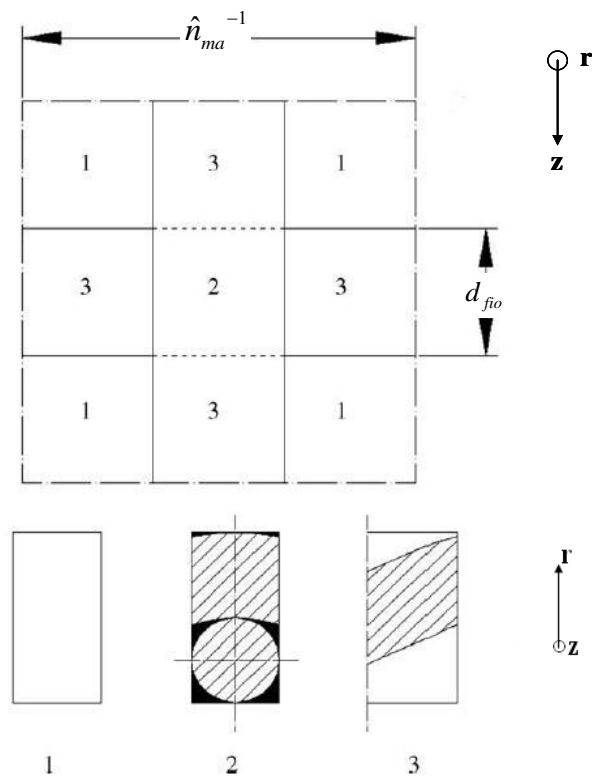


Figure A- 16 : Schématisation d'une maille en trois (Li and Peterson 2006)

Dans cette partie, (L) fait référence à la phase liquide (sodium caloporteur), (S) à la phase solide initiale (knitt) et C à la phase cristaux qui se forme sur le fil d'acier.

La section 1 correspond à un liquide pur (sodium), et en raison de la faible épaisseur du liquide, la conductivité effective peut être traitée comme celle de la conductivité thermique d'un solide égale à celle du fluide.

La section 2 peut être assimilée à un solide pur dont la conductivité est égale à celle de la laine d'acier.

La section 3 consiste en une combinaison de fluide et solide en série dont la conductivité effective s'exprime comme :

$$\lambda_3 = \frac{1}{\frac{\alpha_{S3}}{\lambda_S} + \frac{\alpha_{L3}}{\lambda_L}} \quad (A-20)$$

Où  $\alpha_{S3}$  et  $\alpha_{L3}$  représentent respectivement les fractions volumiques des phases solide et liquide dans la section 3.

La conductivité effective statique du treillis s'écrit alors comme une suite de conductance en parallèle :

$$\lambda_{eff} = (\alpha_1 \lambda_1 + \alpha_2 \lambda_2 + \alpha_3 \lambda_3) \quad (A-21)$$

Où  $\alpha_i$  sont les fractions volumiques de chacune des i sections dans une maille de garnissage.

$$\lambda_{eff} = (\alpha_1 \lambda_L + \alpha_2 \lambda_S + \frac{\alpha_3}{\frac{\alpha_{3S}}{\lambda_S} + \frac{\alpha_{3L}}{\lambda_L}}) \quad (A-22)$$

#### ➤ La conductivité effective statique d'un treillis avec dépôt de cristaux (C) sur fil

Dans le cas où les conditions de cristallisation sont satisfaisantes et en supposant une répartition homogène des dépôts (C) sur le fil de laine d'acier, la conductance des cristaux s'ajoute en série et la conductivité effective d'un treillis s'exprime ainsi:

$$\lambda_{eff} = (\alpha_1 \lambda_L + \frac{\alpha_2}{\frac{\alpha_{2S}}{\lambda_S} + \frac{\alpha_{2C}}{\lambda_C}} + \frac{\alpha_3}{\frac{\alpha_{3S}}{\lambda_S} + \frac{\alpha_{3C}}{\lambda_C} + \frac{\alpha_{3L}}{\lambda_L}}) \quad (A-23)$$

Soit l'indice i référant la zone d'étude et j le nombre de phases impliquées dans la zone z correspondante. Les relations ci-dessous doivent être respectées :

$$\sum_{z=1}^3 \alpha_z = 1 \quad et \quad \sum_{j=1}^{n_{phases}} \alpha_{zj} = 1 \quad (A-24)$$

Les relations géométriques aboutissent aux expressions des fractions volumiques d'occupation suivantes (Tableau A- 1) :

Tableau A- 1: Expressions des parts solide-liquide et cristaux dans une maille de laine d'acier

	SECTION 1	SECTION 2	SECTION 3
Liquide(L)	$\alpha_L = (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})^2$	/	$\alpha_{3L} = 1 - \frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}$
Solide (S) (knitt)	/	$\alpha_{2S} = \left( \frac{d_{fio}}{d_{fi}} \right)^3$	$\alpha_{3S} = \frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}$
Cristaux (C)	/	$\alpha_{2C} = 1 - \left( \frac{d_{fio}}{d_{fi}} \right)^3$	$\alpha_{3C} = \frac{\pi}{8} (\sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2} - \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2})$
Globale	$\alpha_1 = (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})^2$	$\alpha_2 = (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2$	$\alpha_3 = 2\hat{n}_{ma} d_{fi} (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})$

➤ **La conductivité effective statique d'un treillis avec dépôt de cristaux (C) avec co-cristallisation**

En présence des deux impuretés, en supposant une superposition mixte des couches d'impuretés sur le fil de laine dans le cas de co-cristallisation, les conductances des deux cristaux formés s'ajoutent en parallèle et la conductivité effective d'un treillis s'exprime alors comme :

$$\lambda_{eff} = (\alpha_1 \lambda_L + \frac{\alpha_2}{\frac{\alpha_{2S}}{\lambda_S} + \frac{\alpha_{2C}}{\sum_i^{n_{sel}} \alpha_i \lambda_i}} + \frac{\alpha_3}{\frac{\alpha_{3S}}{\lambda_S} + \frac{\alpha_{3C}}{\sum_i^{n_{sel}} \alpha_i \lambda_i}} + \frac{\alpha_{3L}}{\lambda_L}) \quad (A- 25)$$

Avec  $\alpha_i$  la fraction d'occupation de l'espèce i cristallisée :

$$\alpha_i = \frac{1}{\rho_i} \int_0^t (\dot{m}_{V,i}^N(u) + \dot{m}_{V,i}^G(u)) du \quad (A- 26)$$

La conductivité effective statique d'un garnissage de laine d'acier dans le cas d'une co-cristallisation de  $n_{sel}$  espèces s'exprime alors ainsi:

$$\lambda_{eff} = \frac{1}{cf} \left[ \left( (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})^2 \lambda_{Na} + \frac{(\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}{\left( \frac{d_{fio}}{d_{fi}} \right)^3 - 1} \frac{1 - \left( \frac{d_{fio}}{d_{fi}} \right)^3}{\lambda_{knitt} + \sum_i^{n_{vel}} \alpha_i \lambda_i} \right) + \left( \frac{2 \hat{n}_{ma} d_{fi} (1 - \hat{n}_{ma} d_{fi})}{\frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fio})^2} + \frac{\pi}{8} (\sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2} - \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fio})^2}) + \frac{1 - \frac{\pi}{8} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}}{\lambda_{Na}}} \right) \right] \quad (A-27)$$

➤ **Valeur du coefficient de compression  $cf$**

Soient à titre d'exemple un diamètre de fil initial  $d_{fio} = 0,3 \text{ mm}$  et un nombre de maille par unité de longueur de  $\hat{n}_{ma} = 4 \text{ mm}^{-1}$ . (Li and Peterson 2006) démontrent que le coefficient de compression  $cf$  varie, selon les limites géométriques, entre :

$$0,075 = \frac{\hat{n}_{ma} d_{fio}}{\sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fio})^2}} \leq cf \leq 1 \quad (A-28)$$

$cf = 1$  correspond à un assemblage ordonné. Si les couches de treillis sont entassées les unes sur les autres de telle sorte à ce que la structure des pores soit totalement désordonnée, alors  $cf < 1$ .

L'évolution du diamètre de fil  $d_{fi}$  au cours du temps peut être déduite de la valeur de la porosité  $\phi$ , résultat de l'équation de continuité sur la phase solide :

$$\phi = 1 - \left( \frac{V_2 + V_{3S}}{V_{tot}} \right) = 1 - \left( \frac{V_2}{V_{tot}} + \frac{V_3}{V_{tot}} \cdot \frac{V_{3S}}{V_3} \right) = 1 - \frac{(\alpha_2 + \alpha_3 \cdot (\alpha_{3S} + \alpha_{3C}))}{cf} \quad (A-29)$$

D'après les expressions du Tableau A- 1, il vient :

$$\phi = 1 - \frac{\pi}{4} \frac{\hat{n}_{ma} d_{fi} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fi})^2}}{cf} \quad avec \quad \phi_o = 1 - \frac{\pi}{4} \frac{\hat{n}_{ma} d_{fio} \sqrt{1 + (\hat{n}_{ma} d_{fio})^2}}{cf} \quad (A-30)$$

D'après les données géométriques imposées de  $d_{fio} = 0,3 mm$  et  $\hat{n}_{ma} = 4 mm^{-1}$  :

$$cf \in [0,075 - 1] \Leftrightarrow \phi \in [0,21 - 0,94] \quad (A-31)$$

Afin d'évaluer le coefficient de compression, la porosité d'un échantillon de laine d'acier, roulé sur lui-même puis pesé est estimée. Soit le volume apparent  $V_{app}$  du cylindre creux. La porosité de la laine se définit comme :

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{acier}} = 1 - \frac{\frac{m_{pesée}}{V_{app}}}{\rho_{acier}} = 1 - \frac{\frac{m_{pesée}}{\frac{\pi}{4} (d_{ext}^2 - d_{int}^2) H_{knitt}}}{\rho_{acier}} = 0,96 \quad (A-32)$$

Avec :

- H la hauteur de l'échantillon knitt: 9,5 cm
- $d_{ext}$  le diamètre externe : 7 cm
- $d_{int}$  le diamètre interne : 1,5 cm
- $m_{pesée}$  la masse de l'échantillon : 104,53 g
- $\rho_{acier}$  la masse volumique de l'acier : 7850 kg/m<sup>3</sup>

Si ce résultat dépend fortement de la façon dont est enroulée la laine d'acier, cette valeur de porosité permet d'obtenir un ordre d'idée. En appliquant (A- 30), il semblerait qu'un coefficient de compression unitaire soit le plus adapté aux garnissages de laine d'acier.

### A.III.1/ DETERMINATION DE LA MASSE D'OXYDE DE SODIUM DEPOSEE SUR UN ECHANTILLON DE TRICOT DE LAINE D'ACIER (LATGE 1981)

Soit un échantillon d'épaisseur 3 cm et de masse 15,5g.

Il subit tout d'abord une distillation sous une pression réduite de  $6.10^{-4}$  Torr, à une température de  $350^{\circ}\text{C}$ , durant 24h. L'ajout d'eau provoque un dégagement d'hydrogène. La pression évolue de  $5.10^{-4}$  Torr ( $P_o$ ) à environ 10 Torr ( $P_f$ ), dans un volume connu. L'application de la loi des gaz parfaits indique :

$$n_{mo, H_2} = \frac{(P_f - P_o)(V_{tot} - V_{eau})}{RT} = 5,4.10^{-3} \text{ moles} \quad (A- 33)$$

Avec :

- $V_{tot}$  le volume interne total (10,5L)
- $V_{eau}$  le volume d'eau versé (0,62L)
- T la température ambiante de 293K
- R la constante des Gaz Parfaits (0,082 L.atm/(K.mol))

La masse de sodium résiduelle après distillation est donc de 0,249 g.

La solution contenue dans le pot est récupérée ainsi que l'eau ayant servi à rincer ce dernier et le support métallique de l'échantillon. Le volume de l'ensemble est mesuré. Le dosage acidimétrique, réalisé avec une solution d'acide chlorhydrique. Une concentration molaire de 1 donne le résultat suivant :

$$C_{NaOH} = N_{HCl} \frac{V_{HCl} \text{ versé}}{V_{NaOH}} = 1 * \frac{5,95}{25} = 0,235 \text{ mole / L} \quad (A- 34)$$

Le nombre de moles de NaOH, produit des réactions de Na et  $\text{Na}_2\text{O}$  vaut donc 0,189 moles. Compte tenu du fait que le nombre de moles de NaH produits par la réaction avec Na vaut  $1,083.10^{-2}$  moles. Par différence, est calculé le nombre de moles de NaH issues de la deuxième réaction, puis le nombre de moles d'oxyde à partir de l'équation stœchiométrique, soit :

$$\begin{aligned} n_{mol, Na_2O} &= 8,91.10^{-2} \text{ moles} \\ m_{Na_2O} &= 5,52 \text{ g} \end{aligned} \quad (A- 35)$$

La masse du fil étant de 8,5g, il y avait donc 7g de dépôt, dont 5,52g de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 1,48g de Na. Le sodium résiduel après distillation a pour masse 0,249 g. L'efficacité de distillation a donc été de 83%. La surface offerte par cet échantillon était de  $155,7 \text{ cm}^2$ . La masse d'oxyde déposée par unité de surface valait donc  $3,5.10^{-2} \text{ g/cm}^2$ .

### A.III.2/ L'INDICATEUR DE BOUCHAGE (IB)

L'indicateur de bouchage permet le contrôle de la teneur en impuretés du sodium grâce à la mesure de la température de bouchage. Son principe est basé sur la baisse de solubilité de l'oxyde et de l'hydruire de sodium avec la température.

Dans une section rétrécie d'une canalisation, un point froid est créé dans une pastille équipée de rainures de faible section de passage, par circulation d'air sur un tube à ailettes, qui entoure la pastille. Comme le montre la Figure A- 17, la pastille d'un indicateur de bouchage standard en France est équipée de 12 rainures de 1 mm<sup>2</sup>.

La température et le débit de sodium sont mesurés simultanément afin de détecter le début du bouchage. La baisse de température qui est pilotée par l'opérateur entraîne une baisse du débit, induite par la formation de cristaux sur les parois des orifices.

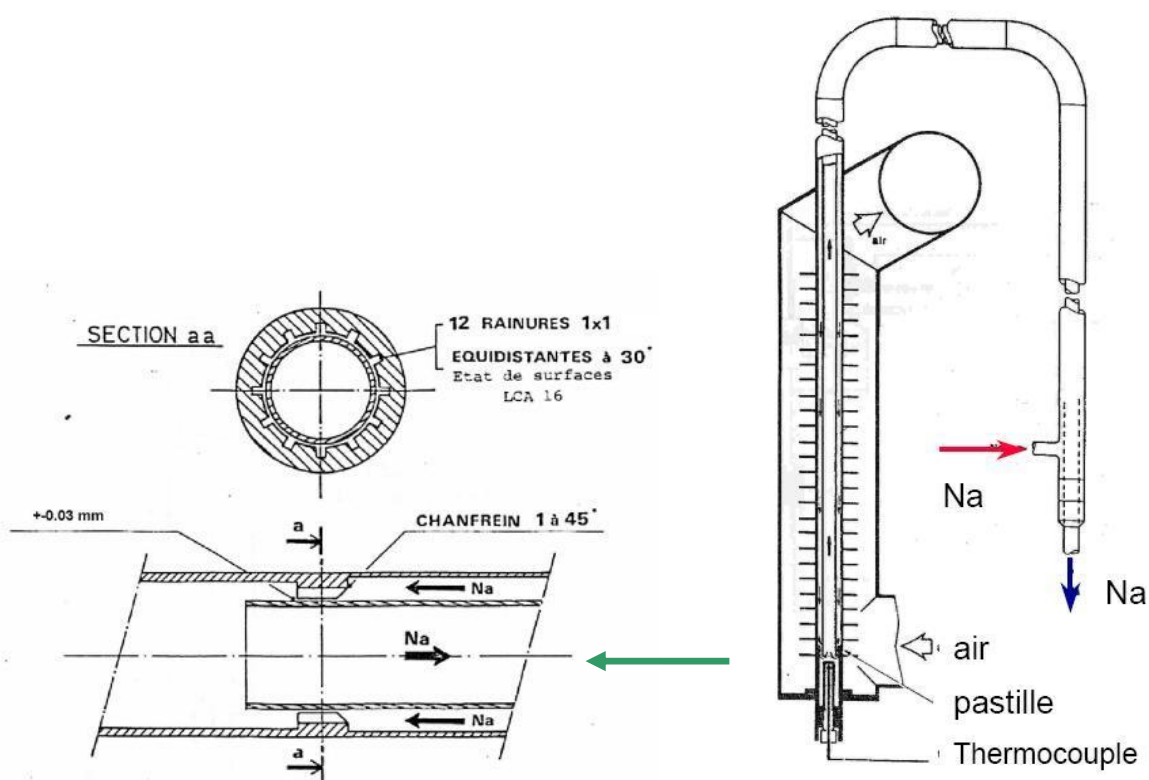


Figure A- 17: Indicateur de bouchage

Au cours du ce refroidissement, l'inflexion de la courbe de débit observée Figure A- 18, correspond à la température de bouchage (température d'apparition des premiers cristaux, voisine de la température dite de sursaturation, située sur la courbe de sursolubilité). Cette température indique la pollution globale du sodium en impuretés solubles. C'est l'impureté qui a la température de bouchage la plus élevée qui dicte le début de chute de débit, qui peut ensuite être accélérée en cas de cristallisation d'une deuxième impureté.



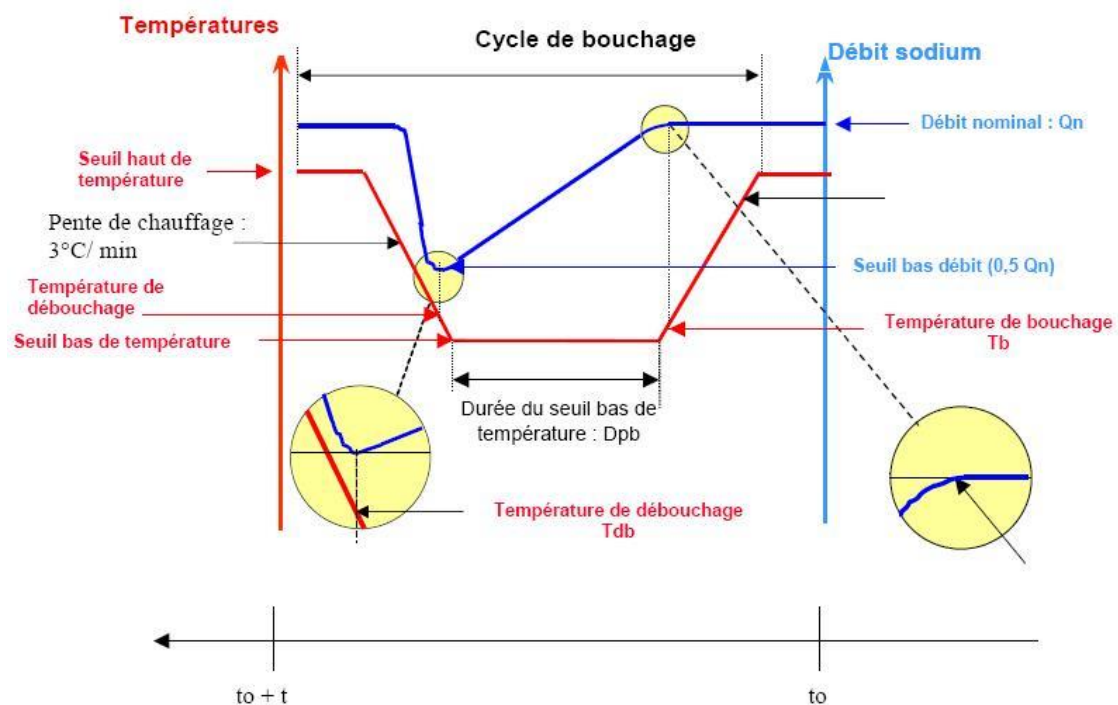


Figure A- 18: Principe de fonctionnement de l'indicateur de bouchage

### A.III.3/ RAYON DU NUCLEUS FONCTION DE LA SURSATURATION

Soit une solution contenant un soluté appelé i. L'origine thermodynamique de la formation de la phase solide est la sursaturation. Elle découle de la différence entre le potentiel chimique du soluté en solution  $\mu_i^L$  et le potentiel chimique du soluté en équilibre avec la phase solide  $\mu_i^S(T, P)$  qui est égale au potentiel chimique de i en solution saturée.

$$\mu_i^{L,eq}(T, P) = \mu_i^S(T, P) \quad (A- 36)$$

La sursaturation  $\Delta\mu_i$  caractérise donc l'écart à l'équilibre d'une phase liquide avec une phase solide :

$$\Delta\mu_i > \mu_i^L - \mu_i^{L,eq} \quad (A- 37)$$

Comme détaillé par (Espitalier 2011) si un système est constitué d'une phase liquide contenant un soluté i et un solvant, la variation de son enthalpie libre lors de la création d'une particule solide à partir d'une phase liquide à température et pression constantes s'écrit :

$$dG = \sigma\Delta S + \mu_i^L\Delta n_i^L + \mu_i^S\Delta n_i^S \quad (A- 38)$$

On pourra supposer la particule sphérique de diamètre  $d_p$ .

Les termes  $\Delta n_i^L$  et  $\Delta n_i^S$  représentent la variation du nombre de moles de i respectivement dans la phase liquide et dans la phase solide due à la cristallisation. Par ailleurs, la cristallisation n'étant qu'un changement d'état, soit un transfert de matière de la phase liquide vers la phase solide, on a :

$$\Delta n_i^L = -\Delta n_i^S \quad (A- 39)$$

La variation du nombre de moles peut être calculée à partir du volume molaire du solide dans la phase solide  $\nu_i^S$  et du volume de la particule sphérique  $\frac{\pi}{6}d_p^3$  :

$$\Delta n_i^S = \frac{\pi}{6} \frac{d_p^3}{\nu_i^S} \quad (A- 40)$$

La création d'une particule sphérique de diamètre  $d_p$  conduit à la création d'une surface égale à  $\pi d_p^2$ , soit  $\Delta S = \pi d_p^2$  et la variation d'enthalpie libre lors de cette transformation est égale à :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sigma \pi d_p^2 + \Delta n_i^S (\mu_i^S - \mu_i^L) \\ \Delta G &= \sigma \pi d_p^2 - \frac{\pi}{6} \frac{d_p^3}{\nu_i^S} \Delta\mu_i \end{aligned} \quad (A- 41)$$

Selon la relation ci-dessus, l'énergie libre mise en jeu lors d'une transformation solide-liquide est fonction d'un terme de volume toujours négatif lorsque la sursaturation est positive, et d'un terme de surface toujours positif. Ils correspondent aux énergies libres mises en jeu pour créer le volume d'un nucleus et l'interface nucleus-solution. La Figure A- 19 représente l'influence de ces deux termes sur la fonction  $\Delta G$  lors de la formation d'un agrégat moléculaire de taille  $d_p$ .

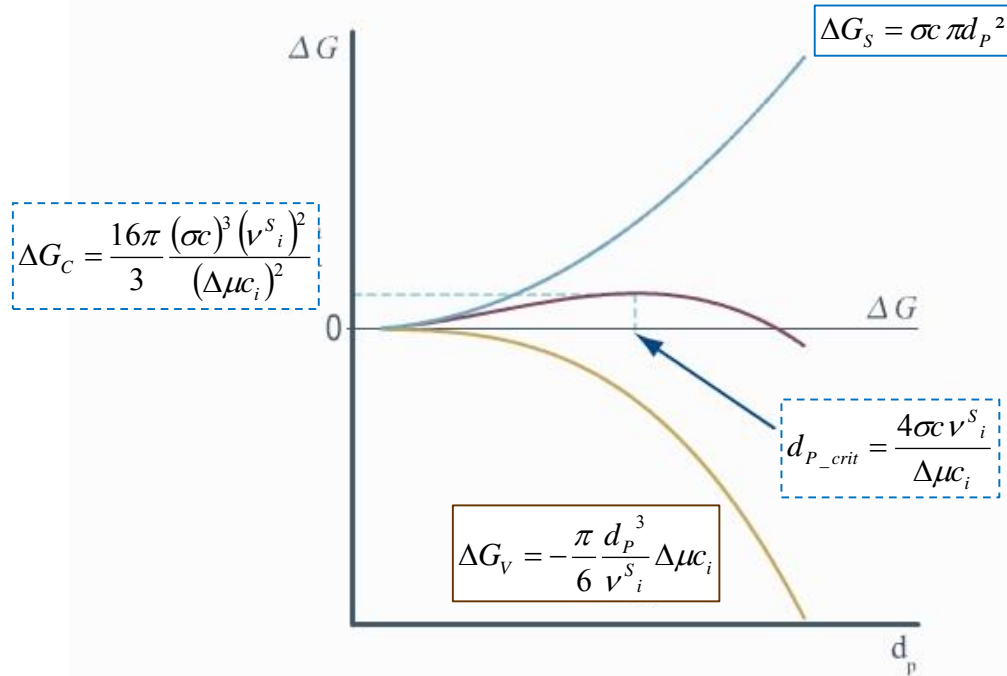


Figure A- 19: Variation de l'enthalpie libre lors d'une transformation liquide-solide

Le maximum de la variation d'enthalpie libre  $\Delta G_c$  est calculable à partir de la dérivée de la variation d'enthalpie libre en fonction du diamètre de la particule formée  $d_p$ . Et ce diamètre critique est égale à :

$$d_{p\_crit} = \frac{4\sigma c v_i^s}{\Delta\mu c_i} \quad (A- 42)$$

Ce diamètre représente la taille critique de la particule formée, le nucleus. Pour cette taille critique le nucleus est en équilibre instable avec la solution : il peut soit se dissoudre si sa taille diminue, soit passer sous forme solide si sa taille augmente. On peut noter que la taille critique du nucleus est inversement proportionnelle à la sursaturation.

#### A.IV.1/ PROFIL DE TEMPERATURE IMPOSE EN PAROI LORS DE L'ESSAI EPINAR

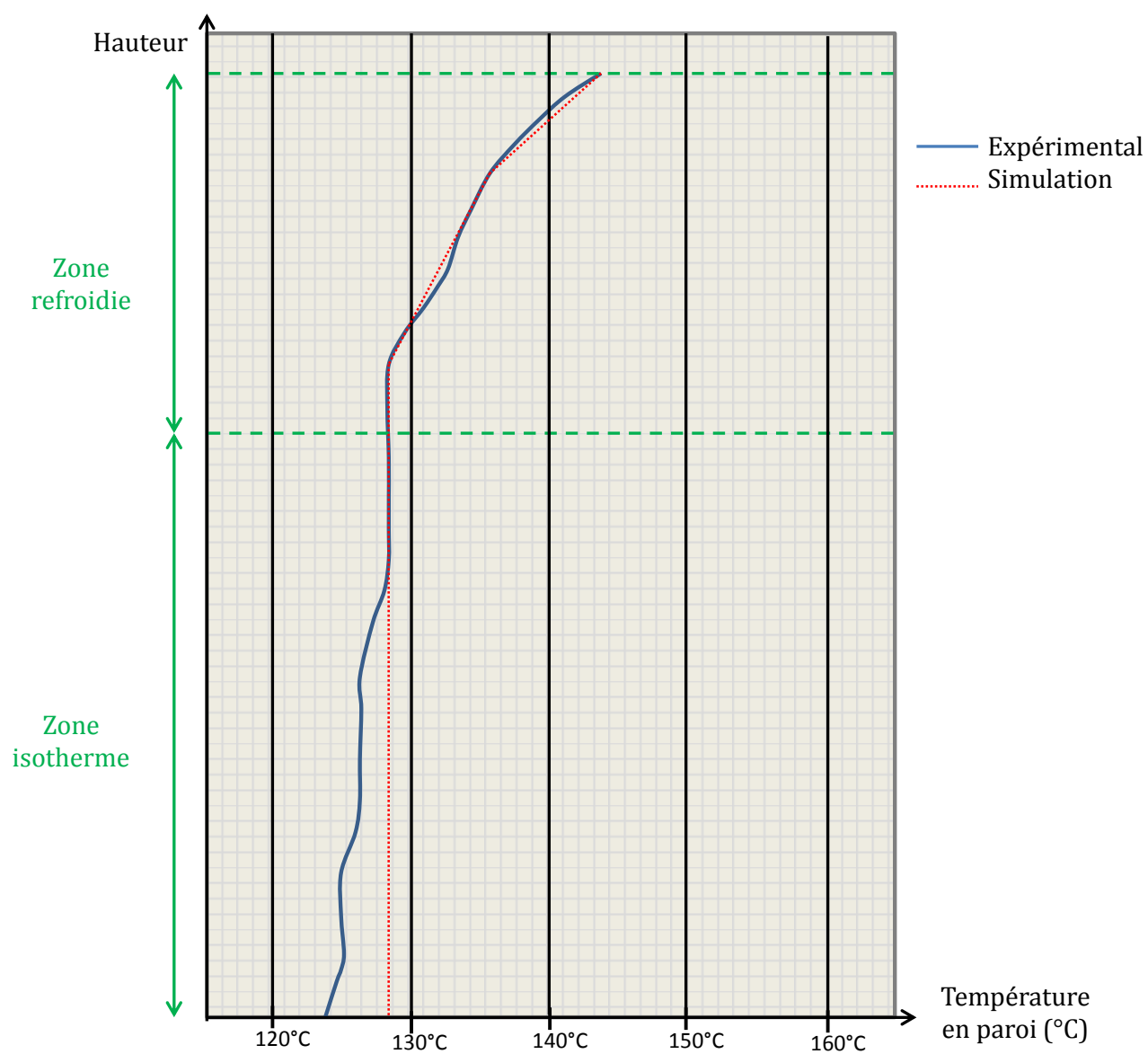


Figure A- 20 : Profils de température mesuré expérimentalement en paroi du piège ou appliqué comme condition limite en simulation

#### A.IV.2/ LOCALISATION DU PASSAGE ENTRE ZONES GARNIE ET NON GARNIE

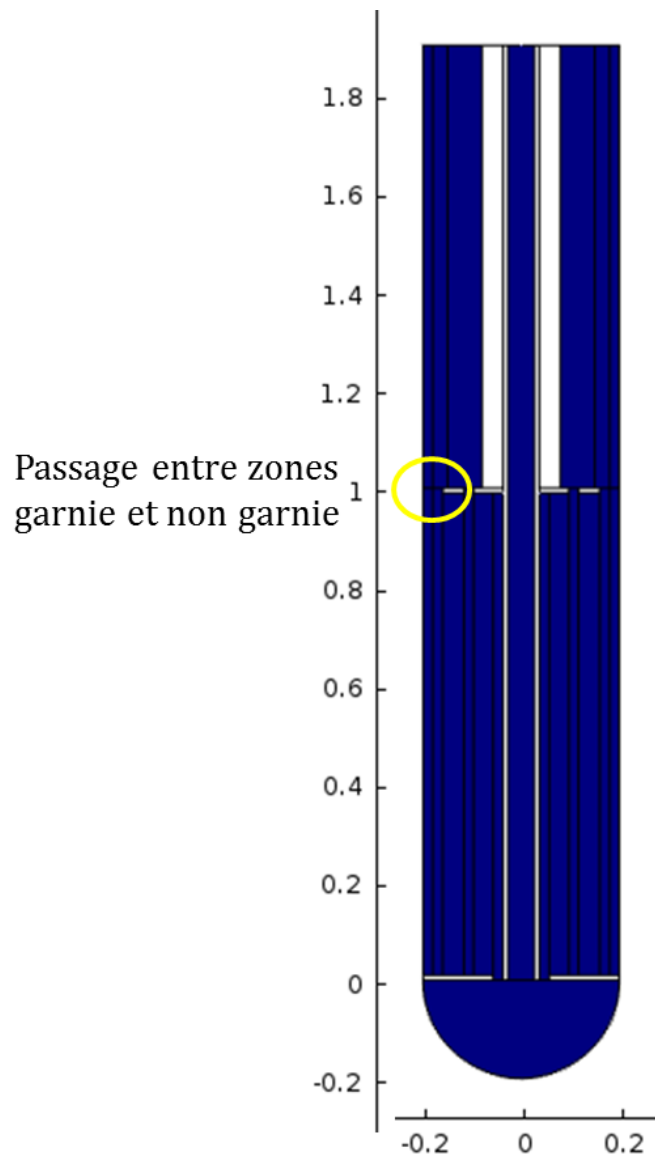


Figure A- 21 : Localisation de la zone définie comme zone de passage entre zones garnie et non garnie pour laquelle la côte  $z=z_{réf}$

### A.IV.3/ LOCALISATION DES PRISES EN VUE SUR LE PIEGE EPINAR

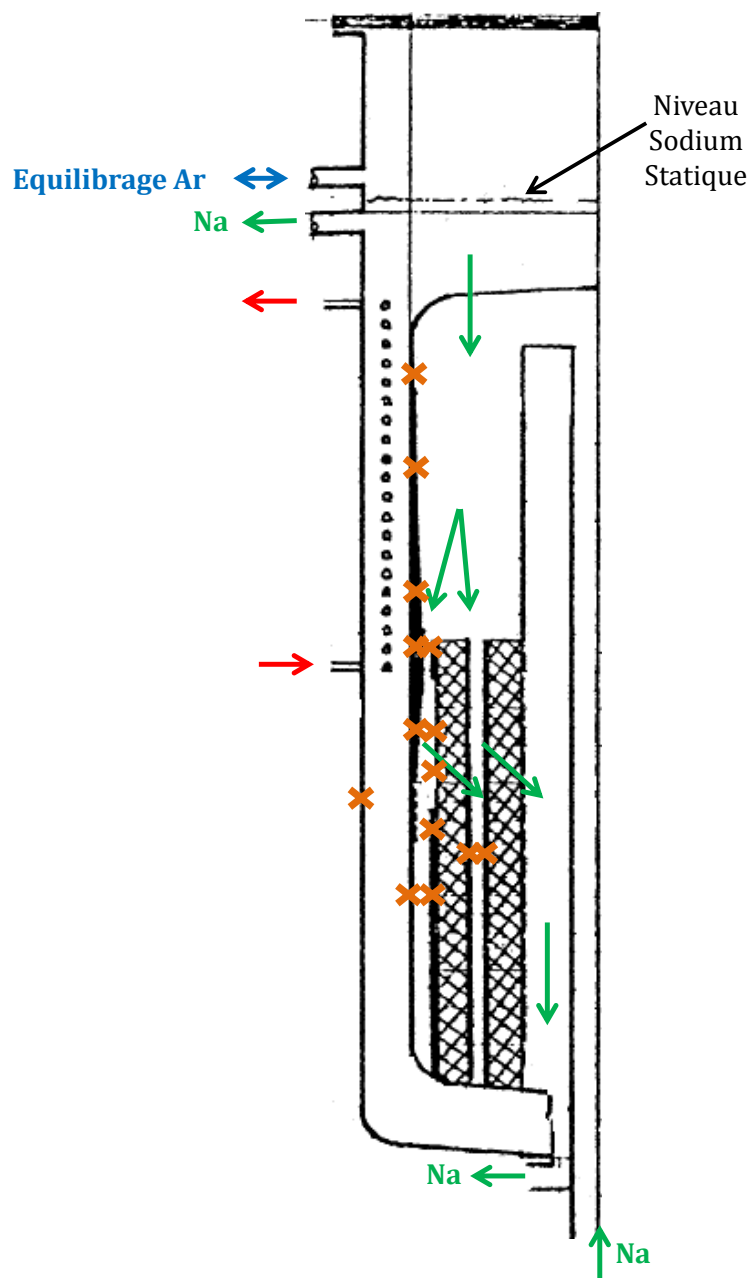


Figure A- 22 : Localisation des prises de vue suite à une endoscopie du piège EPINAR

## TABLE DES ILLUSTRATIONS DES ANNEXES

---

Figure A- 1: Description de la boucle de purification (Températures données à titre indicatif)	176
Figure A- 2: Piège Froid ENRICO FERMI(USA).....	177
Figure A- 3: Piège Froid RAPSODIE .....	177
Figure A- 4: Piège Froid PHENIX d'un circuit intermédiaire .....	178
Figure A- 5: Piège Froid PHENIX du circuit primaire.....	178
Figure A- 6: Piège Froid EPINAR .....	179
Figure A- 7: Piège Froid PSICHOS de SPX.....	179
Figure A- 8: Prototypé EFR Piège froid PIRAMIDE .....	180
Figure A- 9: Piège froid modèle Indien .....	180
Figure A- 10: Piège Froid URSS .....	181
Figure A- 11: Prototypé pour réacteur russes BN-350-600 .....	181
Figure A- 12: Piège Froid UK.....	181
Figure A- 13: Piège Froid sans garnissage.....	181
Figure A- 14: Projection des sections d'une sphère (C) et octaèdre(O) .....	183
Figure A- 15: relations géométriques d'une maille (Li and Peterson 2006) .....	186
Figure A- 16 : Schématisation d'une maille en trois (Li and Peterson 2006) .....	186
Figure A- 17: Indicateur de bouchage.....	192
Figure A- 18: Principe de fonctionnement de l'indicateur de bouchage.....	193
Figure A- 19: Variation de l'enthalpie libre lors d'une transformation liquide-solide .....	195
Figure A- 20 : Profils de température mesuré expérimentalement en paroi du piège ou appliqué comme condition limite en simulation.....	196
Figure A- 21 : Localisation de la zone définie comme zone de passage entre zones garnie et non garnie pour laquelle la côte $z=z_{réf}$ .....	197
Figure A- 22 : Localisation des prises de vue suite à une endoscopie du piège EPINAR .....	198
Tableau A- 1: Expressions des parts solide-liquide et cristaux dans une maille de laine d'acier	188





# BIBLIOGRAPHIE

---

- Armour J. C. et Cannon J. N. (1968). "Fluid Flow Through Woven Screens." *AIChE Journal* 14(3): 415-420.
- Arquis E. et Caltagirone J.-P. (1984). "Sur les conditions hydrodynamiques au voisinage d'une interface milieu fluide - milieu poreux : application à la convection naturelle." *C.R. Acad. Sci. Paris* 299(Série II): 1-4.
- Aschwanden A. (1977). *Mechanics and Thermodynamics of Polythermal Glaciers*.
- Barnkob R. et Bækbo-Andersen M. (2007). "Two Phase Flow by Level Set Method." MIC-Department of Micro and Nanotechnology Technical University of Denmark Course Report.
- Bauer R. et Schlünder E. U. (1978). *Int. CHem. Eng* 18: 181.
- Benavente D., Cura M. A. G. d., Fort R. et Ordóñez S. (1999). "Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallisation in porous media of stone." *Journal of Crystal Growth* 204 168-178.
- Bennon W. D. et Incropera F. P. (1987). "A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems - I. Model formulation." *Int. J. Heat Mass Transfer* 30(10): 2161-2170.
- Berthoud A. (1912). "Théorie de la formation des faces d'un cristal".
- Boistelle R. et Astier J. P. (1988). "Crystallization mechanisms in solution." *Crystal Growth* 90: 14-30.
- Bories S., Mojtabi A., Quintard M. et Prat M. (2008). *Transferts de chaleur dans les milieux poreux - Conduction, convection, rayonnement*. T. d. l'ingénieur.
- Bousquet-Melou P., Goyeau B., Quintard M., Fichot F. et Gobin D. (2002). "Average momentum equation for interdendritic flow in a solidifying columnar mushy zone." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45: 3651-3665.
- Bovet E., Preziosi L., Chiaia B. et Barpi F. (2007). *The Level Set Method Applied to Avalanches*. COMSOL Users Conference, Grenoble.
- Bronfenbrener L. et Korin E. (1997). "Kinetic model for crystallization in porous media." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 40(5): 1053-1059.
- Burton W. K., Cabrera N. et Franck F. C. (1951). *Phil. trans.*, A243, 299
- Calmidi V. V. et Mahajan R. L. (2000). "Forced convection in high porosity metal foams." *ASME J. Heat Transfer* 122: 557-565.
- Caltagirone J.-P. (2005). *Physique des Ecoulements Continus*. Bordeaux.
- Chang W. S. (1990). "Porosity and effective thermal conductivity of wire screens." *ASME J. Heat Transfer* 112: 5-9.
- Charpentier J. C. (1999). "Éléments de mécanique des fluides: Application aux milieux poreux." *Techniques de l'Ingénieur J* 1 065.
- Chiang P. et Donohue M. D. (1988). "A kinetic approach to crystallization from ionic solution. I. Crystal growth." *Journal of Colloids and Interface Science* 122(1): 230-250.
- Chiu P.-H. et Lin Y.-T. (2011). "A conservative phase field method for solving incompressible two-phase flows." *Journal of Computational Physics* 230: 185-204.
- Cise M. D. et Randolph A. D. (1972). "Secondary Nucleation of potassium sulfate in a continuous-flow, seeded crystallizer." *A. I. Ch. E. Symposium Series* 121(68): 42-56.
- DeJong E. J. (1979). "Nucleation - a Review." *Industrial Crystallization, 7th Symposium in Warsaw*, eds: JANCIC S.J. et E.J. DE JONG, Amsterdam: North Holland Publishing Company: 3-17.
- Delgado J. M. P. Q. (2007). "Longitudinal and transverse dispersion in porous media " *I. Chem. E.* 85(245).
- Dixit U. S. et Dixit P. M. (1995). "An analysis of the steady-state wire drawing of strain-hardening materials." *Journal of Materials Processing Technology* 47: 201-229.

- Donea J., Fasoli-Stella P. et Giuliani S. (1977). "Lagrangian and Eulerian finite element techniques for transient fluid-structure interaction problems." Trans. 4th SMIRT Conference, San Francisco vol. B(paper B1/2).
- Donea J., Giuliani S. et Halleux J. P. (1982). "An Arbitrary Lagrangian-Eulerian finite element method for transient dynamic fluidstructure interaction." Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering vol. 33: pp. 689-723.
- Dvorkin E. N. et Petöcz E. G. (1993). "An effective technique for modelling 2D metal forming processes using an Eulerian technique." Engineering Computations 10: 323-336.
- Edouard D., Lacroix M., Huu C. P. et Luck F. (2008). "Pressure drop modeling on SOLID foam: State-of-the art correlation." Chemical Engineering Journal 144 299-311.
- Edouard D., Saber M. et Fongarland P. (2011). Caractérisation de nouveaux lits fixes structurés composés de mousse  $\beta$ -SiC. SFGP, Lille.
- Emmanuel S. et Berkowitz B. (2007). "Effects of pore-size controlled solubility on reactive transport in heterogeneous rock." GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS 34.
- Espitalier F. (2011). "Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation." cours en ligne: [http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme\\_web.html](http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme_web.html) EMAC-ESME-ENSMP.
- Fahien R. W. et Smith J. M. (1962). "Mass transfer in packed beds." A. I. Ch. E. 1: 28-37.
- Feron D. (1979). "Etudes des mécanismes de la purification du sodium par les pièges froids." Thesis, INPT-Toulouse, France.
- Forest L. et Demongeot J. (2006). "Cellular Modelling of Secondary Radial Growth in Conifer Trees: Application to Pinus radiata." Bulletin of Mathematical Biology 68: 753-784.
- Fourie J. G. et DuPlessis J. P. (2002). "Pressure drop modelling in cellular metallic foams." Chem. Eng. Sci. 57: 2781-2789.
- Gadeken A. D. et Plummer M. C. (1972). "SEFOR Cold-Trap experience." AEC Research and Development Report, GEAR-10548.
- Ganesan S. et Poirier D. R. (1990). "Conservation of Mass and Momentum for the Flow of Interdendritic Liquid during Solidification." Metallurgical transactions B 21 B: 173-181.
- Giani L., Groppi G. et Tronconi E. (2005). "Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts." Ind. Eng. Chem. Res 44(14): 4993-5002.
- Girard J. et Jannou J. P. L. (1971). "Découpage et examen de plusieurs pièges froids après fonctionnement sur des circuits de sodium." Rapport STR, CEA.
- Goplen B. C., Biery J. C. et McPheeters C. C. (1970). "Numerical simulation of a cold trap for sodium purification." University of California, LA-4435, TID-4500.
- Grundy B. R. (1976). "Experimental Characterization of Sodium Cold Trap and Modeling of their behaviour." Conf Liquid Metal Technology in Energy Production.
- Gunn D. J. (1987). "Axial and radial dispersion in fixed beds." Chem. Eng.Sci 44(363).
- Hassiger R. C. et Rosenberg D. U. v. (1968). "A mathematical and experimental examination of tranverse dispersion coefficients." Soc. Petrol Eng. 195.
- Hebditch D. J. et Gliddon B. J. (1976). Impurity crystallization in liquid sodium systems. International Conference on liquid metal technology in energy production.
- Hemanath (2010). "cold trap design." nuclear 1: 415-420.
- Hemanath M. G., Meikandamurthy C., kumar A. A., Chandramouli S., Rajan K. K., Rajan M., Vaidyanathan G., Padmakumar G., Kalyanasundaram P. et Raj B. (2010). "Theoretical and experimental performance analysis for cold trap design." Nuclear Engineering and Design 240: 2737-2744.
- Hsu C. T., Wong K. W. et Cheng P. (1995). "Effective stagnant thermal conductivity of wire screens." AIAA J. Thermophys 10(3): 542-545.
- Innocentini M. D. M., Salvini V. R., Macebo A. et Pandolfelli V. C. (1999). " Prediction of ceramic foams permeability using Ergun's equation." Mater. Res. 2(4): 283-289.
- Ivanovski M. I., Arnaldov M. M. et Shmatko B. A. (1960). " Purification des caloporteurs par la cristallisation des impuretés." Atomya Energya 7(1): 30-36.
- Karma A. et Rappel W.-J. (1998). "Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions." Physical Review E 57(4): 4323-4349.

- Karma A. et Rappel W. J. (1997). "Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions." *Physical Review E* 57(4).
- Khayargoli P., Loya V., Lefebvre L. P. et Medraj M. (2004). The impact of microstructure on the permeability of metal foams.
- Kim K. R., Jeong J. Y., Jeong K. Y., Kwon S. W. et Hwang S. T. (1998). "Theoretical analysis on the sodium purification for cold trap design and performance measurement." *Journal of Industrial and Engineering chemistry* 4(2): 113-121.
- Koh J. C. Y. et Fortini A. (1973). "Prediction of thermal conductivity and electrical resistivity of porous metallic materials." *Int. J. Heat Mass Transfer* 16: 2013-2022.
- Koniorczyk M. et Gawin D. (2011). "Numerical Modeling of Salt Transport and Precipitation in Non-Isothermal Partially Saturated Porous Media Considering Kinetics of Salt Phase Changes." *Transport in Porous Media* 87(1): 57-76.
- Kozlov F. A., Alexeev V. V., Kovalev Y. P., Kumaev V. Y., Matyuchin V. V., Orlova E. A., Pirogov E. P., Sorokin A. P. et Shcherbakov S. I. (2012). "Studies validating a sodium purification system for fast reactors" *Atomic Energy* 112(1): 21-28.
- Kozlov F. A. et Antonov N. (1965). "Relation Between Thermal Conductivity and Oxide Concentration in Sodium." *Atomic Energy* 19(4): 1333-1334.
- Kulikov V., Briesen H. et Marquardt W. (2006). "A framework for the simulation of mass crystallization considering the effect of fluid dynamics." *Chemical Engineering and Processing* 45: 886-899.
- Lacroix M., Nguyen P., Schweich D., Huu C. P., Savin-Poncet S. et D. Edouard (2007). "Pressure drop measurements and modelling on SiC foams." *Chem. Eng. Sci* 62: 3259-3267.
- Lakhssassi M. (2009). Modélisation mathématique et numérique de la cristallisation fractionnée avec couplage des échanges chimiques et du transport différentiel magma-solide dans les réservoirs magmatiques, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Latgé C. (1981). Etude de la cristallisation de l'oxyde de sodium en milieu sodium liquide.
- Latgé C. (1984). Etudes des mécanismes et identification des cinétiques de cristallisation de l'oxyde de sodium dans les pièges froids. 3ème Conférence Internationale sur la technologie des métaux liquides pour la production d'énergie. Oxford.
- Latgé C. (1986). "Comparaison des performances des pièges froids à zones distinctes ou confondues. Application aux pièges froids secondaires de SPX." NT CEA
- Latgé C. (1986). "Vérification de la présence du phénomène de nucléation sur les parois froides, pour de faibles niveaux de concentration." CEA, NT STRA/LPCP 86/165.
- Latgé C. (2009). "Sodium quality control." In International Conference on Fast reactors Kyoto, Japan.
- Latgé C., Hulme G., Jones D. J. et Perret F. (1988). Experimental studies of packless cold traps for validation of the VICSEN code for prediction of cold trap behaviour. 4th LIMET Conference Avignon.
- Latgé C., Lagrange M., Suraniti M. et Ricard J. B. (1988). "Development of a new cold trap concept for Fast Breeder Reactors." 4th LIMET Conference 17-21 October, Avignon, France.
- Latgé C. et Saint-Martin C. (1986). "Etude des mécanismes de cristallisation de NaH." CEA.
- Latgé C. et Saint-Martin C. (1988). "Etudes des mécanismes de cristallisation des impuretés du sodium dans un piège froid garni en zone de refroidissement : hydrure seul, hydrure et oxyde de sodium simultanément." NT, DRNR/STRA/LCPC(88/263).
- Leyk T. et Roberts S. G. (1995). "Numerical Solving of a Free Boundary Phase Field Model Using Krylov Subspace Method." *Computational Techniques and Applications*.
- Li C. et Peterson G. P. (2006). "The effective thermal conductivity of wire screen." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49: 4095 - 4105.
- Li J., Hesse M., Ziegler J. et Woods A. W. (2005). "An arbitrary Lagrangian Eulerian method for moving-boundary problems and its application to jumping over water." *Journal of Computational Physics* 208: 289-314.
- Liu J. F., W.T.Wu, Chiu W. C. et Hsieh W. H. (2006). "Measurement and correlation of friction characteristic of flow through foam matrixes." *Exp. Therm. Fluid Sci* 30: 329-336.

- McPheeters C. C. et Raue D. J. (1980). "Sodium hydride precipitation in sodium cold traps." Argonne National Laboratory.
- Mercredy R. C. et Hamilton L. J. (1972). "The effects of nonequilibrium heat, mass and momentum transfer on two-phase sound speed." *Int. J. Heat Mass Transfer*. 15: 61-72.
- Mersmann A., Ed. (2001). *Crystallization technology handbook*. New York.
- Meyer R. E. et Nachtrieb N. H. (1955). "Self-Diffusion in Liquid Sodium." *The Journal of Chemical Physics* 23: 1851-1854.
- Moguedet M., Namy P. et Béreaux Y. (2007). *On the Use of Comsol Multiphysics® to Understand and Optimize the Filling Phase in Injection and Micro-Injection Molding Process*. P. o. t. C. Users. Grenoble.
- Moreira E. A. et Courty J. R. (2004). "The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams." *Braz. J. Chem. Eng.* 21(01): 23-33.
- Mullin J. W. (1972). "Crystallization." Second Edition Butterworth (London).
- Murase M., Sumida I., Kotani K. et Yamamoto H. (1978). "Impurity interaction analysis in mesh-packed cold traps." *Nuclear technology* 37.
- NIST W. d. C. "<http://webbook.nist.gov/>."
- Noden J. N. (1972). "A general equation for the Solubility of O<sub>2</sub> in liquid Sodium." *British Report RB/B/N 2500*.
- Olsson E. et Kreiss G. (2005). "A conservative level set method for two phase flow." *Journal of Computational Physics* 210: 225-246.
- Osher S. et Sethian J. A. (1988). "Fronts propagating with curvature-dependent speed: Algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations." *J. Comput. Phys.* 79: 12-49.
- Padet J. (1990). *Fluides en écoulement: Méthodes et modèles*. Reims.
- Philippe S. (2009). *Développement d'une formulation ALE pour la simulation tridimensionnelle du laminage de produits plats*, Ecole des Mines de Paris.
- Poirier D. R. et Heinrich J. C. (2008). "Modeling of Microsegregation and Macrosegregation." *ASM Handbook* 15: 445-448.
- Qian G. X., Weinert M., Fernando G. W. et Davenport J. W. (1990). "First-Principles Calculation of the Activation Energy for Diffusion in Liquid Sodium." *Physical Review Letters* 64: 1146-1149.
- Rajan M. (1997). "Sodium removal and requalification of a secondary loop cold trap." *International Working Group of Fast Breeder Reactors (IWGFR-98)*.
- Randolph A. D. et Larson M. A. (1988). "Theory of Particulate Processes." 2nd édition, Academic Press Inc., San Diego: 367 p.
- Rayben T. (2003). "Approximation de Boussinesq." APM-INPT Cours écrit: [http://aristote.obspm.fr/CT8/Thual\\_RB.pdf](http://aristote.obspm.fr/CT8/Thual_RB.pdf)
- Rayleigh L. (1892). "On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium." *Philos. Mag.* LVI 481-502.
- Rodriguez G. et Latgé C. (1997). "The various sodium purification techniques." *International Working Group of Fast Breeder Reactors (IWGFR-98)*, France.
- Roemer G., Dranoff J. S. et Smith J. M. (1962). "Diffusion in packed beds at low flow rates." *Eng. Chem. Fundam.* 1: 284-287.
- Rogers S. J., Palladino C. A. et Wildemant T. J. (1967). "Analysis of high oxygen and high carbon cold traps " topical report no. 9, MSA Research Corporation, Evans City, PA Report MSAR 67-203.
- Saint-Martin C. et Latgé C. (1988). "Mechanism and kinetics of crystallization of NaH in cold traps." NT.
- Siegel S. et Epstein L. F. (1959). "Diffusion of Na<sub>2</sub>O in sodium in the range 900 to 1000°F." GEAP-3357 General Electric Company.
- Sienicki J. J. (2013). "Modeling Sodium Oxide deposit growth and sodium plugging." *Nuclear Engineering Division, Argonne National Laboratory (ANL), Argonne, Illinois, United States of America(IAEA)*.
- Stocker C. (1999). "Developments of the arbitrary lagrangian method in non-linear solid mechanics, Application to forming processes." *Universiteit Twente*.

- Sun Y. et Beckermann C. (2004). "Diffuse interface modeling of two-phase flows based on averaging: mass and momentum equations." *Physica D* 198: 281–308.
- Sun Y. et Beckermann C. (2006). "Sharp interface tracking using the phase-field equation." *Journal of Computational Physics* 220: 626–653.
- Sussman M., Fatemi E., Smereka P. et Osher S. (1998). "An improved level set method for incompressible two-phase flows." *Computers & Fluids* 27: 5-6.
- Takasu H. et Iguchi T. (1984). "Emissivity of Liquid Sodium." Fast Breeder Reactor Development Project.
- Trouvé J. et Laplanche G. (1984). Diffusion et permeation de l'hydrogène dans le sodium. International conference on liquid metal engineering, Oxford.
- Truong-Huu T. (2011). Détermination des grandeurs hydrodynamiques et thermiques d'un support à base de mousse alvéolaire pour la synthèse de Fischer Tropsch. De la modélisation vers l'application. Thèse, Université de Strasbourg.
- Villermaux J. (1985). Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs.
- Volmer M. et Olmer M. (1939). "Kinetik der Phasenbildung " Steinkopff, Leipzig.
- Wang S., Li X., Wu Y., Dong X. Q. et Yao C. (2010). "Simulation of Flow Behavior of Particles in a Liquid-Solid Fluidized Bed." *I. Chem. E.* 49: 10116-10124.
- Wen C. Y. et Fan L. T. (1975). "Models for flow systems and chemical reactors."
- Wittingham A. (1976). "An equilibrium and kinetic Study of the liquid Sodium Hydrogen Reaction." *Journal of nuclear materials* 60(119).
- Xu J. et Wirtz R. A. (2002). "In-plane effective thermal conductivity of plain weave screen laminates." *IEEE TCPT* 25(4): 615–620.
- Yang C. et Nakayama A. (2010). "A synthesis of tortuosity and dispersion in effective thermal conductivity of porous media." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53: 3222–3230.
- Yevick G. (1966). "Fast Reactor Technology." *Plant Design*. Massachusetts, MIT: pp. 224–227.
- Zhao F. et Ren X. (2008). "Optimal performance analysis of a sodium cold trap." *Nuclear Engineering and Design*.
- Zhu M. F. et Stefanescu D. M. (2007). "Virtual front tracking model for the quantitative modeling of dendritic growth in solidification of alloys." *Acta materialia* 55: 1741–1755.
- Zuber B. et Marchand J. (2000). "Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action; Part 1: Description of the mathematical model." *Cement and Concrete Research* 30: 1929-1939.

Doctorat de l'Université de Toulouse

Délivré par : Institut Polytechnique de Toulouse (INPT)

Ecole doctorale MEGeP

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

18 Octobre 2013

Nayiri KHATCHERESSIAN

**Développement d'un modèle de transferts couplés pour la conception des systèmes de purification du sodium des Réacteurs à Neutrons Rapides**

Les pièges froids sont des systèmes de purification du fluide caloporteur sodium indispensables au bon fonctionnement des réacteurs à neutrons rapides. Ils permettent de contrôler la teneur en impuretés du sodium, notamment celles de l'oxygène et de l'hydrogène. Le piégeage de ces impuretés est basé sur leur cristallisation sous forme d'oxyde et d'hydruure de sodium, sur garnissage et sur parois froides. Appréhender le remplissage de ces systèmes de purification permettra d'orienter les choix technologiques en termes de conception et de conduite. L'objectif est de développer un outil d'aide à la conception et à la simulation des pièges froids. Le modèle de cristallisation intègre le couplage des différents phénomènes mis en jeu lors de la purification du sodium, à savoir l'hydrodynamique, transfert thermique et transfert de matière.

**Mots-clés :** cristallisation, purification, sodium, réacteur à neutrons rapides, modélisation

CEA, DEN/CAD/DTN/STPA/LIPC, 13108 Saint Paul Lez Durance, France

INPT-ENSIACET, UPS/CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France

**Development of a transfer model for design of sodium purification systems for Fast Breeder Reactors**

Operating a Sodium Fast Reactor (SFR) in reliable and safe conditions requires to master the quality of the sodium fluid coolant, regarding oxygen and hydrogen impurities contents. A cold trap is a purification unit in SFR, designed for maintaining oxygen and hydrogen contents within acceptable limits. The purification of these impurities is based on crystallization of sodium hydride on cold walls and sodium oxide or hydride on wire mesh packing. Indeed, as oxygen and hydrogen solubilities are nearly nil at temperatures close to the sodium fusion point, i.e. 97.8°C, on line sodium purification can be performed by crystallization of sodium oxide and hydride from liquid sodium flows. However, the management of cold trap performances is necessary to prevent from unforeseen maintenance operations, which could induce shut-down of the reactor. It is thus essential to understand how a cold trap fills up with impurities crystallization in order to optimize the design of this system and to overcome any problems during nominal operation. The objective is to develop a design and simulation tool for cold traps able to predict the location and the amount of the impurities deposited. Crystallization model involve phenomena coupling in a porous medium with hydrodynamics, heat and mass transfer, distinguishing nucleation and growth phases for each impurity. It enables to understand how thermo hydraulic conditions and growing impurities interact on each other. This analysis will adapt operating and management conditions in order to optimize purification requirements.

**Keywords :** crystallization, purification, sodium, fast breeder reactor, modeling

CEA, DEN/CAD/DTN/STPA/LIPC, 13108 Saint Paul Lez Durance, France

INPT-ENSIACET, UPS/CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse, France